

MINISTERIO DE EDUCACION Y JUSTICIA DE LA NACION
UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA

ESTUDIO CINETICO DE REACCIONES DE ELECTRODO
POR VOLTAMETRIA HIDRODINAMICA

(RESUMEN)

P O R
JULIO CESAR BAZAN

1962

Someto a la consideración de las autoridades de esta Facultad el presente trabajo, realizado en el Instituto Superior de Investigaciones bajo la dirección del Prof.Dr.A.J.Arvia, para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas.

Quiero expresar mi agradecimiento:

Al Dr. A.J.Arvia, por su constante preocupación y ejemplo dentro y fuera del laboratorio, a los que debo el haberme iniciado en la investigación científica.

Al Director del Instituto Superior de Investigaciones, Prof. Dr. H.J.Schumacher, por haberme permitido ingresar al mismo y el interés demostrado en mi tarea.

A la Facultad de Cs.Fisicomatemáticas, Div.Ingeniería Química, por la concesión de la beca que posibilitara mi trabajo y el apoyo material brindado al mismo.

A mis compañeros de laboratorio y al personal técnico del Instituto y la Facultad, que de una u otra manera han contribuido a la realización de este trabajo.

A mis padres.

INDICE

CAPITULO I

INTRODUCCION	3
--------------	---

CAPITULO II

PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Sistema utilizado	5
2.2. Celdas empleadas	7
2.2.1. Celda I	7
2.2.2. Celda II	10
2.3. Circuito eléctrico	12
2.4. Soluciones empleadas	12
2.5. Propiedades físicoquímicas de las soluciones	14
2.6. Velocidades y temperaturas	14
2.7. Descripción de una experiencia	15
2.8. Datos experimentales	16

CAPITULO III

INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS

3.1. Corrientes límites y constantes cinéticas	54
3.2. Dependencia de la constante cinética con la temperatura	56
3.3. La aplicación del análisis dimensional	57
3.4. La constante cinética y la velocidad de flujo	62
3.5. La relación entre el número de Sherwood y el de Schmidt	62
3.6. Correlación general	66
3.7. Las propiedades físicoquímicas en la película de difusión	73
3.8. Las expresiones para k , i_L y δ	74
3.9. Coeficientes de difusión promedio	77
3.10. Cálculo de errores	78

CAPITULO IV

DISCUSION

4.1. La ecuación de la celda II	79
4.2. La ecuación de la celda I	85
4.3. El coeficiente de temperatura	88

CAPITULO V

POSIBILIDAD DE USAR LA CELDA CON ELECTROLITO CIRCULANTE
PARA EL ESTUDIO DE REACCIONES DE ELECTRODO BAJO CONTROL
ACTIVADO

5.1. Introducción	90
5.2. Parte experimental	97
5.3. Interpretación y discusión de los resultados	99

CAPITULO VI

CONCLUSIONES	105
BIBLIOGRAFIA	108

CAPITULO I

INTRODUCCION

En los últimos años se ha dedicado una creciente atención a los problemas de transferencia de materia en las reacciones electroquímicas. Los primeros estudios sobre el tema condujeron al desarrollo de los métodos polarográficos, que tanta trascendencia han tenido en el electroanálisis y en el estudio de la reversibilidad de las ondas polarográficas y su relación con la cinética electroquímica. En general, estos métodos se involucran bajo el término de voltametría. Como voltametría hidrodinámica entendemos aquellos sistemas en los cuales la solución electrolítica se encuentra sometida a movimiento forzado.

En este sentido, se han estudiado diversos tipos de celdas; entre ellas cabe mencionar en primer lugar, la de electrodo de disco rotatorio, introducido por Levich (1), cuya particularidad de presentar una capa de difusión constante sobre el electrodo, la ha hecho particularmente útil para estudios cinéticos (2).

También se han estudiado celdas provistas de electrodos cilíndricos rotatorios (3) (4).

En todos los casos, se ha llegado a expresiones que vinculan las variables del sistema: velocidad de agitación (V), concentración (c), viscosidad (ν^*), coeficiente de difusión (D), y configuración geométrica del sistema, indicada generalmente por una distancia característica (X), con la corriente de electrólisis (I), cuya forma es del tipo:

$$I = K \cdot A \cdot n \cdot F \cdot C \cdot V^a \cdot X^b \cdot D^c \cdot \nu^d$$

donde: K es una constante numérica, que en ciertos casos puede explicarse teóricamente.

a , b , c y d son exponentes que varían entre 0 y 1.

A es el área del electrodo

n es el número de electrones involucrados en la reacción.

F es la constante de Faraday.

*) cinemática.

En los casos mencionados, se ha utilizado a los electrodos como elementos de agitación mecánica, cuyo movimiento se comunica a la solución electrolítica, provocando convección forzada en la celda.

Otro tipo interesante de electrodo, dentro de la misma línea, es el electrodo de vena de mercurio ("streaming mercury electrode"), cuya teoría ha sido desarrollada por Rius, Llopis y Polo (5). Este electrodo consiste en un chorro de mercurio, que fluye en forma continua a través de la solución. Dentro del mismo tipo, debe mencionarse el electrodo ideado por Leveque (6), en el cual el mercurio fluye a lo largo de un alambre de platino amalgamado.

La otra posibilidad de provocar un estado de convección forzada, que no ha sido considerada en detalle, es la de mantener estáticos los electrodos y agitar la solución por algún medio externo, que es lo que se hace en el presente trabajo. Esto, en principio, ha sido únicamente considerado por Jordan y Javick (7), con un sistema cuyo electrodo indicador es un cono de platino ubicado en el seno de la corriente de fluido.

Independientemente, existen otros intentos para hallar el efecto de la velocidad de movimiento del fluido sobre el proceso de electrodo (8) (9), en los cuales, empleando geometrías más o menos complicadas, se ha deducido el efecto parcial de alguna de las variables del sistema electroquímico.

Este trabajo tiene por objeto, en primer lugar, hallar las ecuaciones generales para la transferencia de materia en celdas de geometría sencilla, adecuadas para abordar el tratamiento de los datos experimentales con cierta facilidad desde el punto de vista de la hidrodinámica y de las ecuaciones de los procesos de difusión, tratando de extender el estudio a la mayor cantidad posible de variables y a diversos sistemas cuyas reacciones electroquímicas puedan considerarse rápidas.

En segundo lugar, y en base al análisis anterior, desarrollar una celda que resulte aplicable al estudio cinético de reacciones de electrodo por voltametría hidrodinámica, que permita realizar las medidas en condiciones conocidas de polarización óhmica y de concentración.

CAPITULO II

PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Sistema utilizado.-

La celda estaba ubicada en un circuito hidrodinámico (fig. 1), que constaba de los siguientes elementos:

- a) una bomba impulsora centrífuga, de carcasa de Lucite y hélice de acero inoxidable, accionada por un motor eléctrico de 1/8 HP, alimentado con corriente alterna, cuyo número de revoluciones se variaba por medio de un transformador de salida variable. Las juntas de la hélice impulsora eran de Teflon para evitar impurificación de la solución.
- b) un caudalímetro, basado en la pérdida de carga producida por un estrechamiento de la cañería, la que se medía por medio de un manómetro de mercurio, previamente calibrado. Se tenían así, a cada diferencia de alturas en las ramas del manómetro, un caudal determinado. Se usaron dos caudalímetros a fin de cubrir el rango de velocidades deseado.
- c) una rama vertical provista de una llave, utilizada para cebar la bomba y eliminar burbujas.
- d) la celda en sí, descrita más adelante.
- e) conexión para el termómetro, constituida por una unión esmerilada soldada al vidrio.
- f) un depósito de solución de vidrio Pyrex, con tapa esmerilada y conexiones para la bomba y la descarga de la cañería, y la inyección de nitrógeno, instalado dentro de un baño termostático Haake, lo que permitía trabajar a la temperatura deseada.
- g) un "by pass" y llaves para regular el caudal circulante por la celda.

La tubería era de vidrio Pyrex, y las uniones se hi

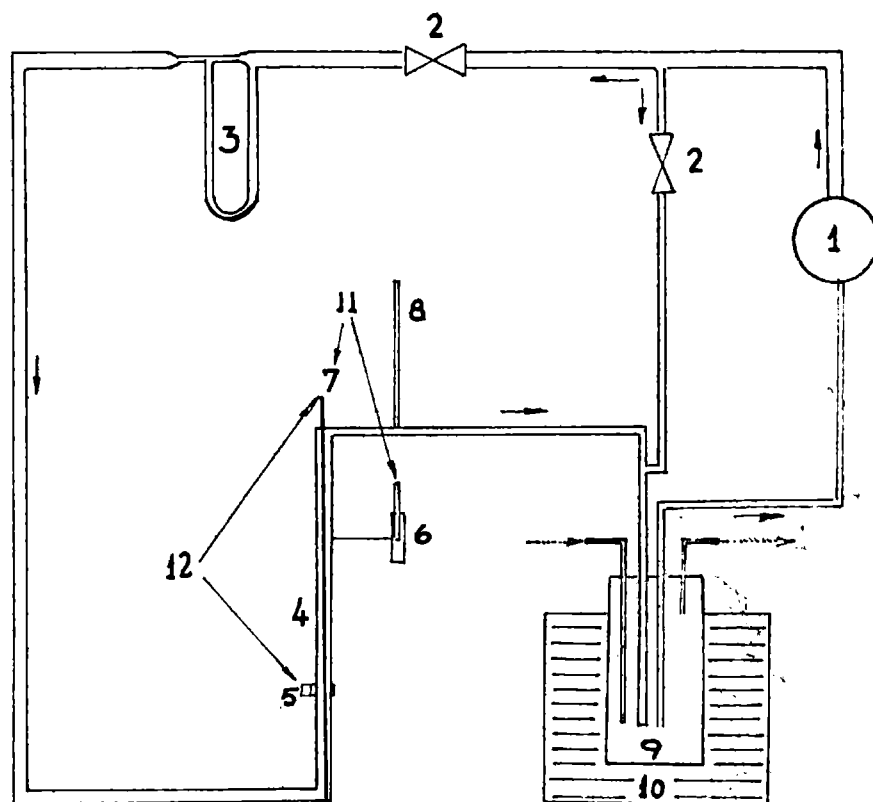
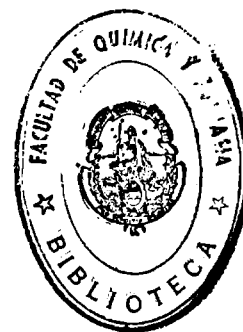


Fig. 1

Circuito hidrodinámico (con la celda 1)

Referencias

- sentido de circulación
→ burbujeo de nitrógeno
- 1 bomba impulsora
 - 2 llaves
 - 3 caudalímetro
 - 4 celda electrolítica
 - 5 contacto eléctrico
 - 6 electrodo de referencia
 - 7 electrodo central
 - 8 termómetro
 - 9 depósito de solución
 - 10 termóstato
 - 11 al potenciómetro
 - 12 al circuito de electrólisis



cieron por medio de tubos de polietileno.

El todo estaba montado en una estructura de varillas de hierro, armada sobre una mesa de madera.

2.2. Celdas empleadas.-

2.2.1. Celda I.

En ésta se estudió la reacción de oxidoreducción del sistema soluble ferro-ferricianuro de potasio, y la electrodeposición de cobre a partir de soluciones ácidas de sulfato de cobre.

La celda estaba constituida por un tubo metálico, en serie con el resto de la cañería, (a la que se unía por medio de juntas esmeriladas) y ubicado en posición vertical, que hacía las veces de electrodo no polarizable. El electrodo de trabajo estaba ubicado en la parte interior central del anterior, y lo era un cilindro de níquel machi hembrado en dos varillas de Lucite del mismo diámetro, que lo mantenían en posición. El largo total de la celda, incluidas las uniones esmeriladas, era de 47 cm.

Los contactos eléctricos se hacían, en el electrodo externo, por una abrazadera de cobre, y en el interno, por un alambre de cobre soldado al cilindro de níquel, que corría por dentro de la varilla de Lucite.

Se usaron electrodos de trabajo de distintas alturas y diámetros, los que se resumen en la siguiente tabla:

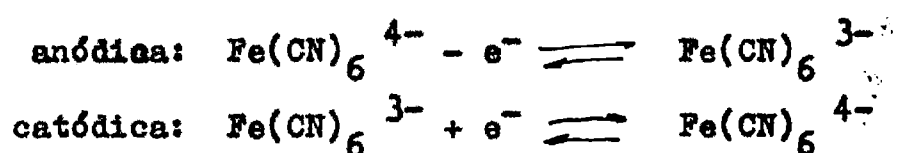
electrodo nº	altura cm	diámetro cm	superficie cm ²
1	1,05	1,00	3,30
2	4,00	1,00	12,6
3	0,20	1,00	0,628
4	0,80	1,00	2,51
5	0,80	1,30	3,27
6	0,80	0,65	1,63
7	0,08	1,00	0,251

Se utilizaron electrodos de níquel debido a que el sistema redox ferro-ferricianuro no presenta efectos de polarización activada sobre este metal (que podrían interferir en las condiciones experimentales empleadas), si antes de ser usados se los "activa", sometiéndolos a un tratamien

to de desprendimiento de hidrógeno (3). Esto se hacía por medio de una electrólisis, en una solución de hidróxido de sodio al 5 %, actuando el níquel como cátodo, a una densidad de corriente de unos 20 mA.cm^{-2} .

Por la misma razón, el electrodo no polarizable era un tubo de cobre niquelado, de 2,13 cm de diámetro, y cuya superficie interna era de $194,5 \text{ cm}^2$.

En esta celda, la gran diferencia de superficies entre el electrodo de trabajo y el no polarizable, permitió estudiar independientemente las reacciones anódica y catódica del par ferro-ferricianuro, representadas por las siguientes ecuaciones:

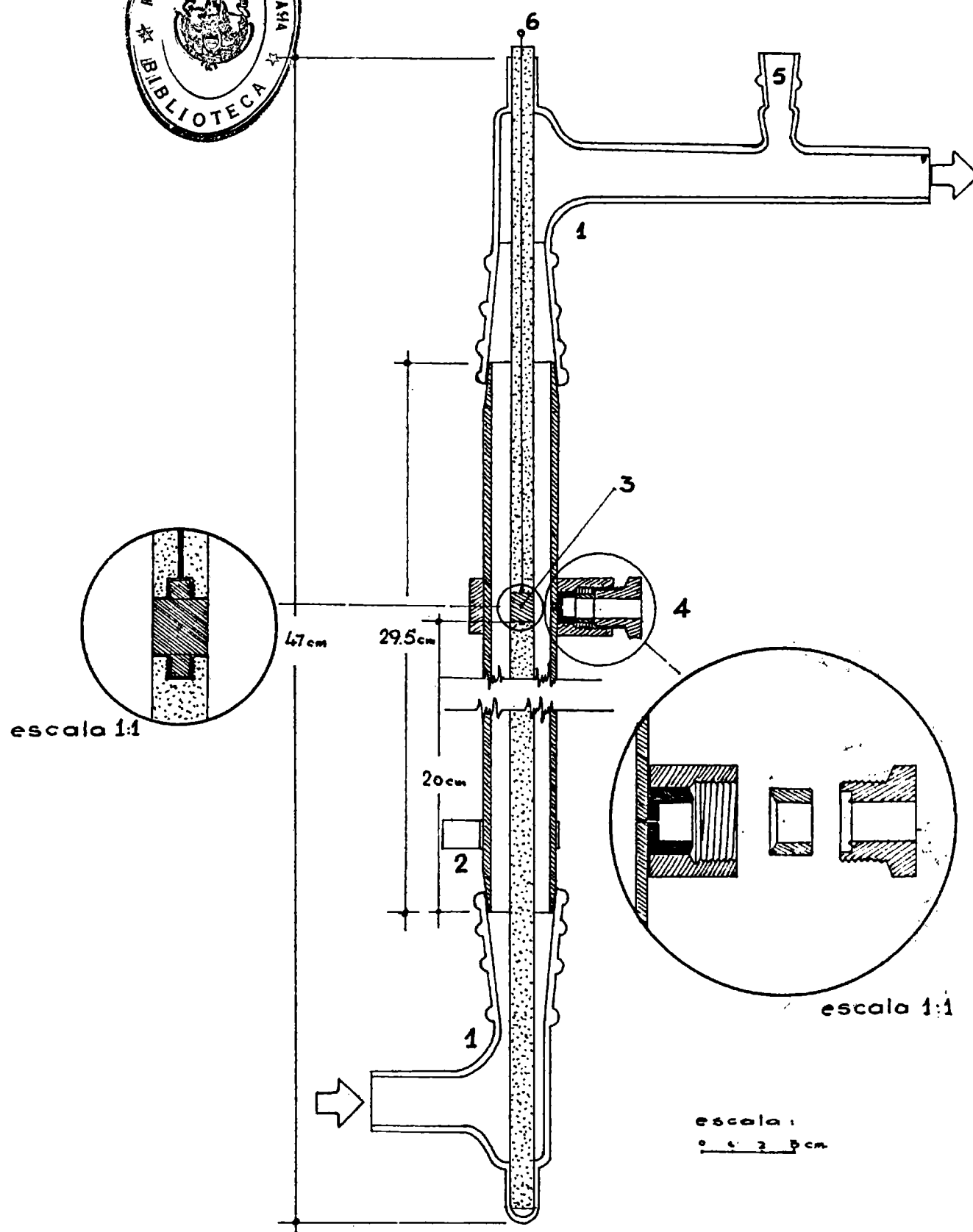
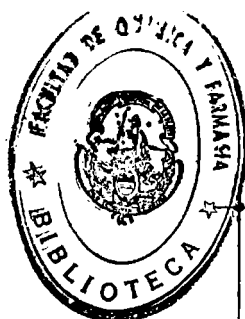


Para el estudio de la electrodeposición de cobre, se usaba un tubo de cobre de diámetro 1,90 cm, y superficie interna de $173,1 \text{ cm}^2$, como electrodo externo, y los mismos electrodos de níquel anteriores, previamente cobreados, como electrodos de trabajo.

El electrodo de referencia lo era un alambre de platino en contacto con la misma solución empleada en la electrólisis, dentro de un vaso ad hoc, conectado a la solución circulante por medio de un capilar y un agujero de 0,03 cm de diámetro practicado sobre la pared del electrodo externo, y mantenido fijo frente a la parte media del electrodo interno por medio de un soporte metálico especial, con juntas de Teflon.

Cuando la solución empleada era ferro-ferricianuro de potasio, se usaba el alambre de platino como tal, cobreado cuando se trabajaba con las soluciones de sulfato de cobre.

Esta celda se halla representada en la figura 2.



Celda I Fig. 2

Referencias



lucite
metal
teflon



sentido de circulación

- 1 esmeril standard
- 2 contacto electrico del electrodo externo
- 3 electrodo central
- 4 soporte metalico para el electrodo de referencia
- 5 esmeril standard conección termómetro
- 6 contacto electrico del electrodo central

2.2.2. Celda II.

En esta segunda celda, (representada en la fig.3), se estudió sólo la reacción de electrodeposición de cobre.

A diferencia de la anterior, el electrodo de trabajo era el externo y estaba formado por un tubo de acero inoxidable, unido por tubos de polietileno a dos tubos de vidrio Pyrex, de igual diámetro interno y de extremos perfectamente pulidos, estando el todo montado en forma vertical y unido por tubos de polietileno al resto de la cañería.

También aquí se usaron alturas variables, permaneciendo constante el diámetro, tal como se indica a continuación:

electrodo nº	altura cm	diámetro cm	superficie cm ²
1	6,00	1,70	32,0
2	3,00	1,70	16,0
3	1,50	1,70	8,00
4	0,75	1,70	4,00

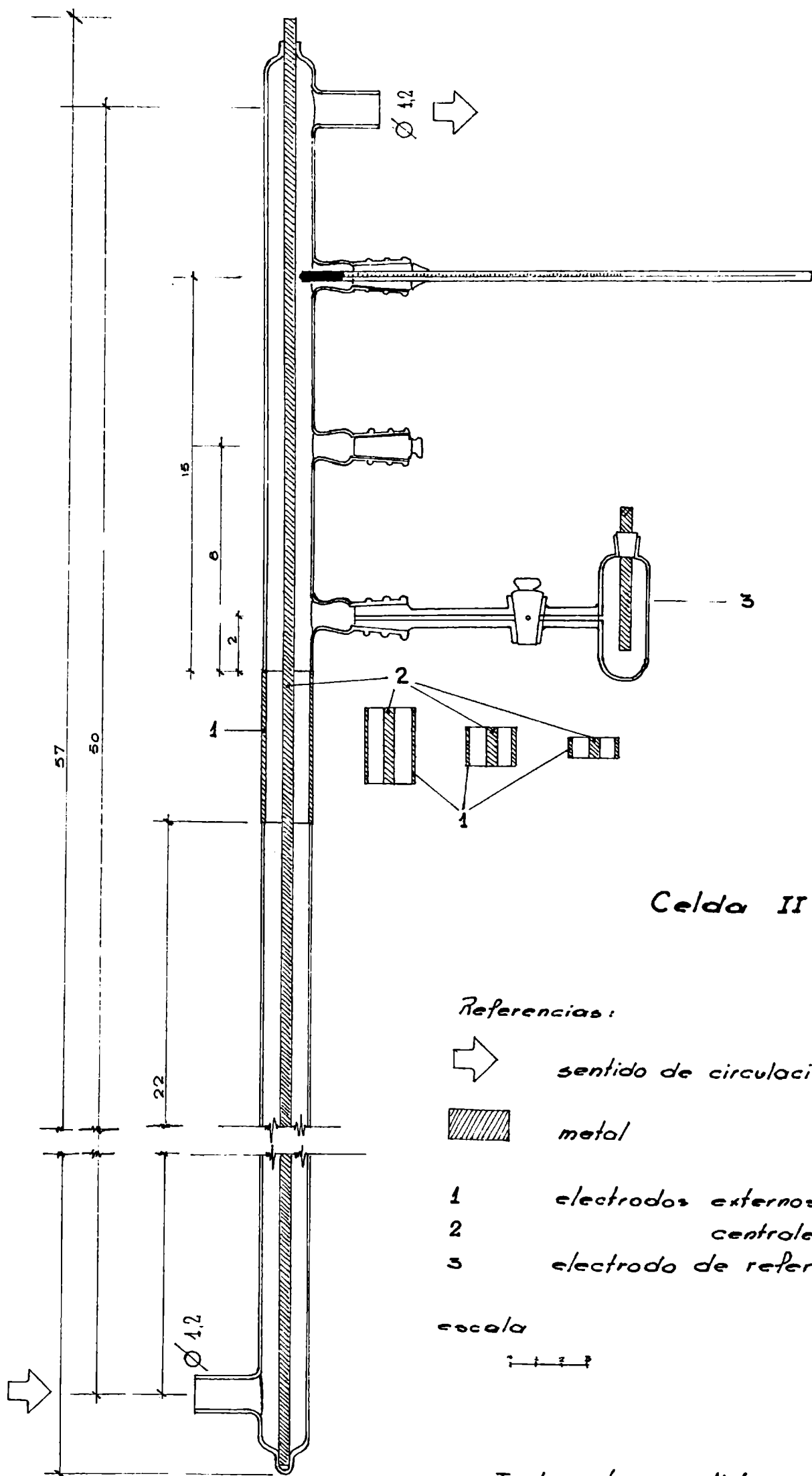
El contacto eléctrico se hacía por medio de una abrazadera de cobre.

En cuanto al electrodo no polarizable, lo era una varilla de cobre ubicada central y longitudinalmente, de diámetro 0,47 cm y una superficie de 84,2 cm².

La altura total de la celda era de 57 cm.

El electrodo de referencia era una barrita de cobre pulido, sumergida en la misma solución que circulaba por el sistema, y en contacto con ésta, por un capilar y una unión esmerilada soldada sobre la cañería de vidrio inmediatamente después del electrodo.

En esta celda, resulta imposible estudiar independientemente las reacciones anódica y catódica del par hierro-ferricianuro, puesto que no es posible construir los electrodos con una relación de superficie tal, que evite interferencia de una reacción en la otra.



Celda II
Fig.3

Referencias:

→ sentido de circulación

metal

1 electrodos externos

2 centrales

3 electrodo de referencia

escala

1 2 3

Todas las medidas son en centimetro

2.3. Circuito eléctrico.

Constaba de un circuito de electrólisis y otro de medida de potenciales.

El primero estaba constituido por un acumulador de plomo de seis voltios, una resistencia potenciométrica y un amperímetro de precisión Siemens-Halske, para corrientes hasta del orden de los 20 mA, las intensidades menores se las determinaba midiendo la caída de potencial en una resistencia standard.

El segundo, estaba formado por un potenciómetro Siemens-Halske, una pila normal Eppley y un galvanómetro Weston de sensibilidad $2 \cdot 10^{-6}$ A/división. En las últimas experiencias, y por razones de comodidad, se utilizó un potenciómetro registrador Sargent.

2.4. Soluciones empleadas.

En el estudio de la electrodeposición de cobre, en ambas celdas, se utilizaron soluciones de sulfato de cobre-ácido sulfúrico, permaneciendo la concentración de éste último alrededor de 1,5 Molar, y variando la del primero entre 0,008 y 0,1 M, en la primer celda, y entre 0,008 y 0,223 M en la segunda. En ambos casos se trabajó, además, con dos concentraciones distintas de glicerina a efectos de variar los coeficientes de viscosidad y difusión dentro de un rango mayor que el dado por las concentraciones de cobre. De este modo, las viscosidades cinémáticas iban desde 1,067 hasta $7,2455 \text{ cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$, y los coeficientes de difusión desde 1,26 hasta $6,34 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$.

Para el estudio de la reacción de óxidoreducción del par ferro-ferricianuro, en la primer celda, se utilizaron soluciones de ferro y ferricianuro de potasio en concentraciones aproximadamente iguales, que variaron desde 0,008 hasta 0,1 M, utilizándose como electrolito soporte hidróxido de sodio en concentración constante de aproximadamente 2 M.

Todas las drogas utilizadas eran Merck de calidad pro análisis o purísima, excepto la glicerina, marca ARK.

Las concentraciones de cobre se determinaron por el método electrolítico, y las demás volumétricamente: las de hidróxido de sodio con soluciones valoradas de ácido sulfúrico, las de ácido sulfúrico con hidróxido de sodio titulado contra biftalato de potasio, y las de ferro y ferricianuro por permanganimetría y yodometría, respectivamente.

Las concentraciones de glicerina se calcularon a partir de determinaciones de viscosidad y densidad a 22°C, utilizándose las fórmulas desarrolladas por Fenech y Tobías (11), para las propiedades físicoquímicas de soluciones de sulfato de cobre-ácido sulfúrico-glicerina. Estas fórmulas son:

$$\rho = 0,9978 + 0,06406.M_{H_2SO_4} - 0,00167.M_{H_2SO_4}^2 + \\ + 0,1275.M_{CuSO_4} + 0,01820.M_{CuSO_4}^2 - \\ - 0,00235.M_G + 0,00353.M_G^2$$

$$\mu = 0,974 + 0,1235.M_{H_2SO_4} + 0,0556.M_{H_2SO_4}^2 + \\ + 0,5344.M_{CuSO_4} + 0,5356.M_{CuSO_4}^2 + \\ + 0,1475.M_G + 0,2029.M_G^2$$

$$\mu.D_{CuSO_4} = (0,7363 + 0,00511.M_{H_2SO_4} + 0,02044.M_{CuSO_4} + \\ + 0,06530.M_G) \cdot 10^{-5}$$

$$\mu.D_{H_2SO_4} = (1,6691 + 0,24519.M_{H_2SO_4} + 0,96637.M_{CuSO_4} + \\ + 0,06530.M_G) \cdot 10^{-5}$$

$$t_{Cu^{++}} = (0,2633 - 0,1020.M_{H_2SO_4}) \cdot M_{Cu^{++}}$$

$$t_{H^+} = 0,9156 - 0,2599.M_{Cu^{++}} - 0,1089.M_{Cu^{++}}^2$$

donde:

μ es la viscosidad en $gr.cm^{-1}.seg^{-1}$

ρ es la densidad en $gr.cm^{-3}$

D es el coeficiente de difusión en $cm^2.sec^{-1}$

t es el número de transporte

M es la molaridad

G indica glicerina.

2.5. Propiedades físicoquímicas de las soluciones.

Las viscosidades a 22 y 25 °C se determinaron por medio de un viscosímetro Höppler modelo BH n° 55370.

Las densidades a 22 y 25°C por el método piconométrico.

Los coeficientes de difusión se tomaron de la literatura. Los de las soluciones de sulfato de cobre-ácido sulfúrico, de los datos de Gordon y Cole (11), a 18°C, corrigiéndolos a 25°C por medio de la fórmula presentada por Wragg (12):

$$D_{t_1} = D_{t_2} (1 + 0,024 (t_1 - t_2))$$

Los de ferro y ferricianuro, del trabajo de Wilke, Eisenberg y Tobias, ya citado (3).

Los de las soluciones de sulfato de cobre-ácido sulfúrico-glicerina, se calcularon a 22°C, con las fórmulas de Fenech y Tobias citadas en el párrafo anterior, corrigiéndolos a 25 °C del mismo modo indicado antes.

2.6. Velocidades y temperaturas.

Las velocidades (V) se determinaron a partir de la medida del caudal circulante (Q), obtenida con el caudalímetro mencionado en 2.1.b). Con este dato, se calculaba la velocidad por:

$$Q (\text{cm}^3 \cdot \text{seg}^{-1}) = S (\text{cm}^2) \cdot V (\text{cm} \cdot \text{seg}^{-1}) \quad (2.1)$$

de donde:

$$V = Q/S \quad (2.2)$$

siendo S la sección anular de la cañería en la zona del electrodo, calculada de la siguiente manera:

$$S = \pi (r_e^2 - r_i^2) \quad (2.3)$$

donde: r_e : radio del electrodo externo
 r_i : radio del electrodo interno

En ambas celdas, las velocidades variaron desde aproximadamente 6 hasta 50 $\text{cm} \cdot \text{seg}^{-1}$.

Las temperaturas se determinaron con un termómetro

de mercurio controlado, ubicado en el seno de la solución circulante, inmediatamente después de la celda. La temperatura registrada en cada experiencia era la final, o sea aquella a la cual se alcanzaba la corriente límite. El rango de temperaturas estudiado cubrió desde 25 a 45 °C.

2.7. Descripción de una experiencia.

Una vez armado el sistema, se llenaba el depósito, haciendo circular la solución hasta alcanzar la temperatura y velocidad de trabajo. A la vez, y durante toda la experiencia, se inyectaba nitrógeno exento de oxígeno. Una vez estabilizada la temperatura (que se mantenía dentro de 0,1 °C para cada experiencia) y la diferencia de nivel en las ramas del manómetro del caudalímetro, se comenzaba la electrólisis.

Durante ésta, se medía el potencial del electrodo de trabajo correspondiente a cada intensidad de corriente aplicada a la celda, hasta obtener la corriente límite en esas condiciones.

Una vez alcanzada la corriente límite, se interrumpía la corriente y se estabilizaba la circulación a otra velocidad, procediéndose a determinar otra curva de polarización en las nuevas condiciones, y así sucesivamente.

Se determinaban de cuatro a seis curvas de polarización a distintas velocidades, por cada temperatura, concentración y altura de electrodo distintas.

La diferencia de niveles en las ramas del caudalímetro se mantenía dentro de 0,5 - 1 mm de mercurio en las velocidades bajas y 2-3 mm en las altas, lo que representa un error del 2% en la medida de caudales. Asignando un error máximo del 5 % a la calibración del caudalímetro, queda un error del orden del 7 % en la determinación de velocidades.

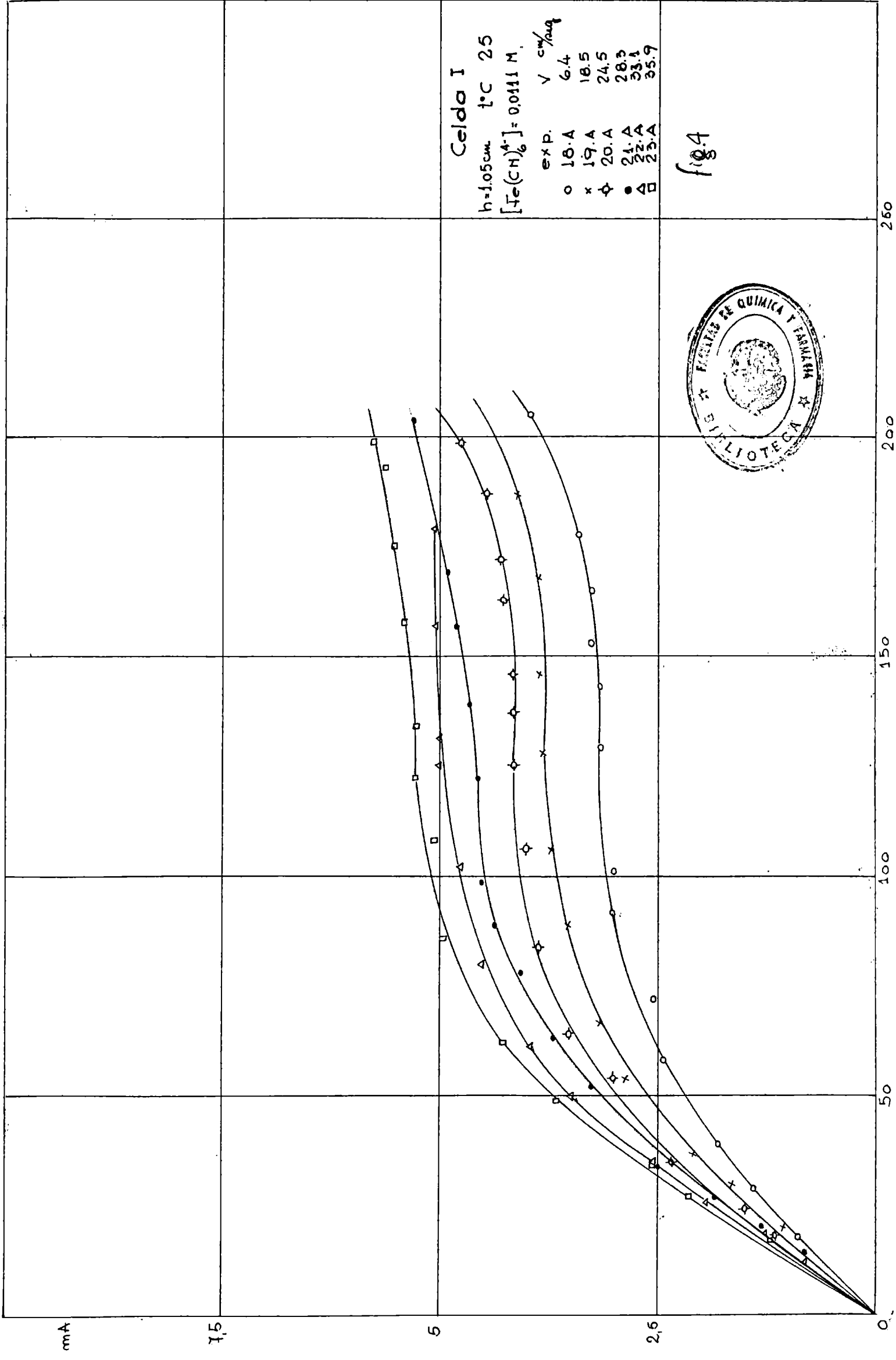
2.8. Datos experimentales.

Las figuras 4 a 27 , muestran algunas curvas de polarización típicas para cada reacción, celda, altura de electrodo, temperatura y concentración.

En las experiencias con la celda I, se ha indicado con una A o una C, pospuesta al número de experiencia, si ésta era la oxidación anódica del ión ferrocianuro, o la reducción catódica del ión ferricianuro. Las experiencias de deposición de cobre se indicaron con una C antepuesta al número correspondiente. Salvo cuando se menciona expresamente, todos los diámetros de los electrodos de esta celda, eran de 1,00 cm.

En las tablas 1 a 13, se presentan los datos obtenidos. Las primeras columnas presentan los resultados experimentales, y las siguientes los obtenidos por cálculo, del modo indicado en el capítulo siguiente.

En total se realizaron 156 experiencias con la Celda II. En la celda I se hicieron 99 experiencias anódicas y 93 catódicas con el par ferro-ferricianuro, y 65 de deposición de cobre.



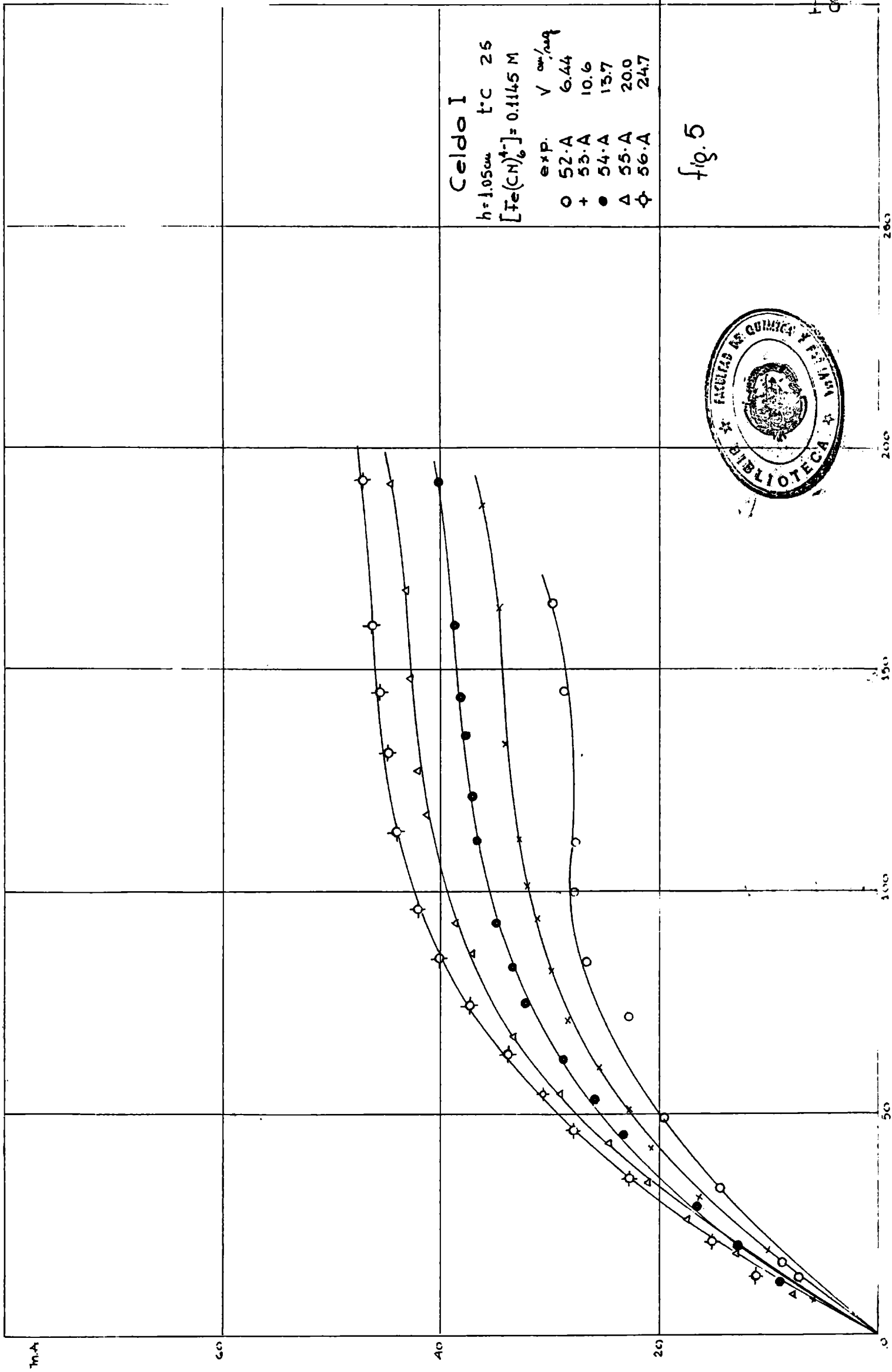
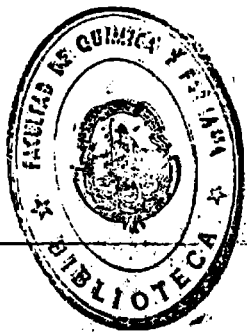
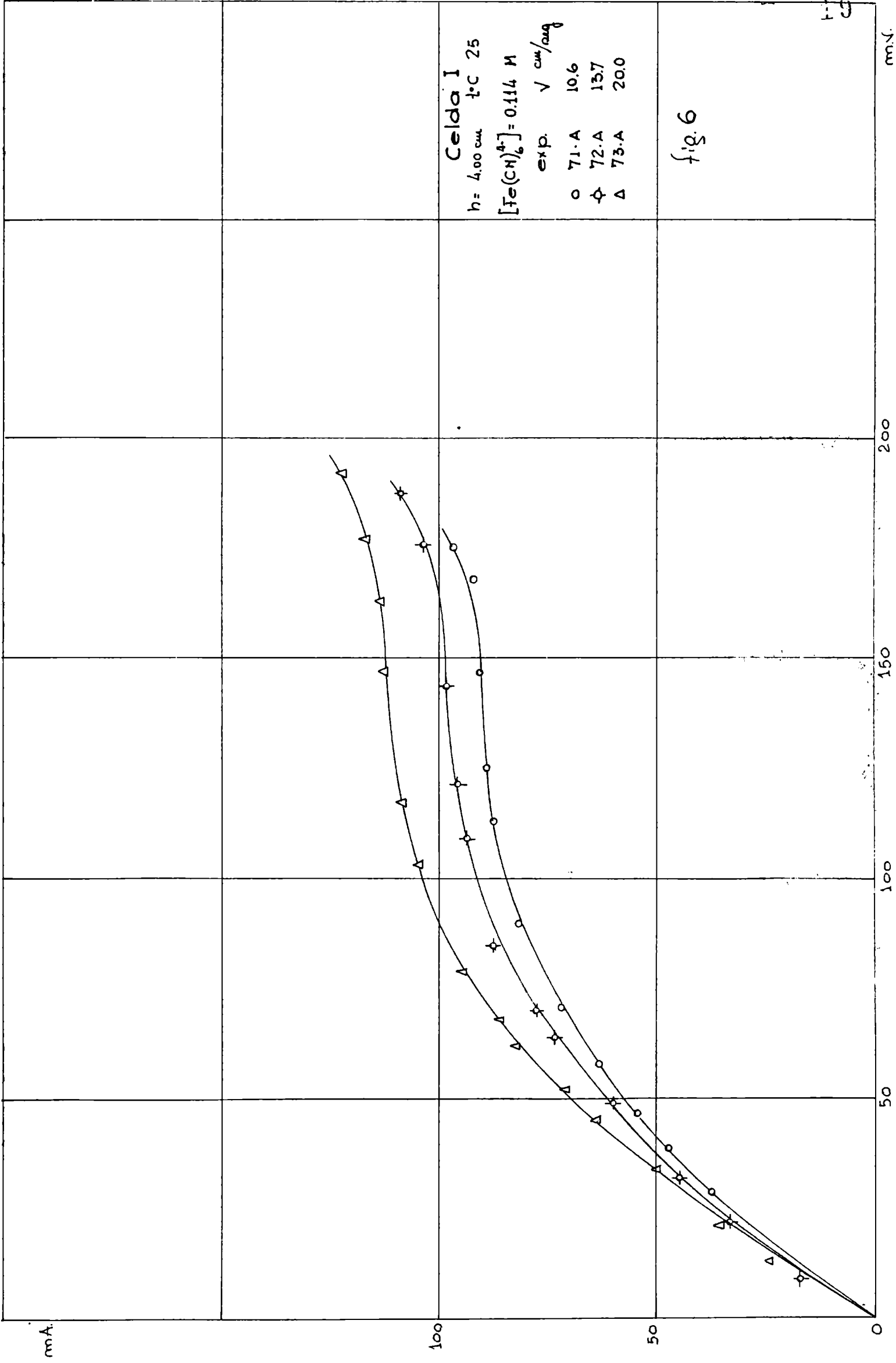


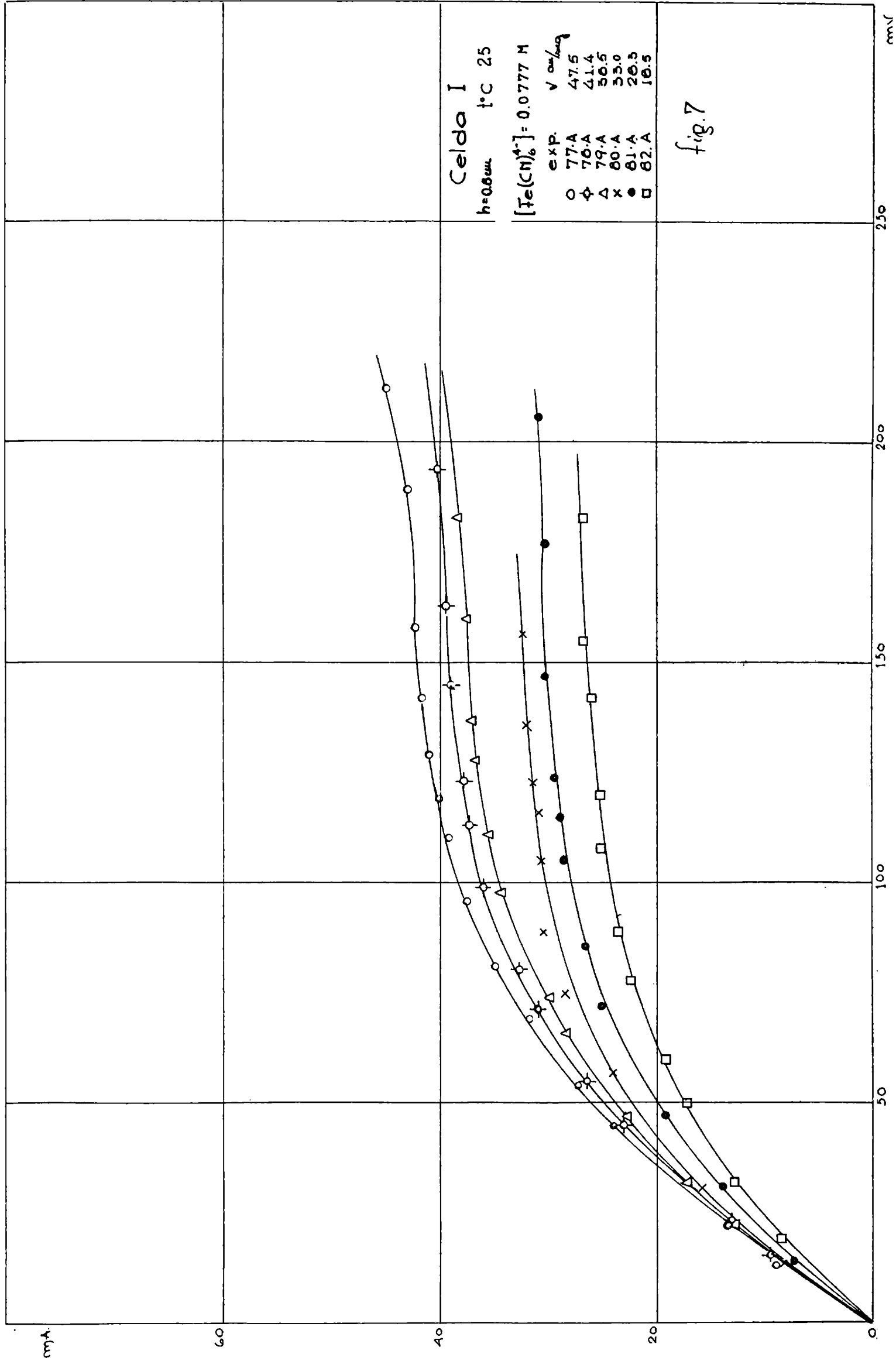
fig. 5

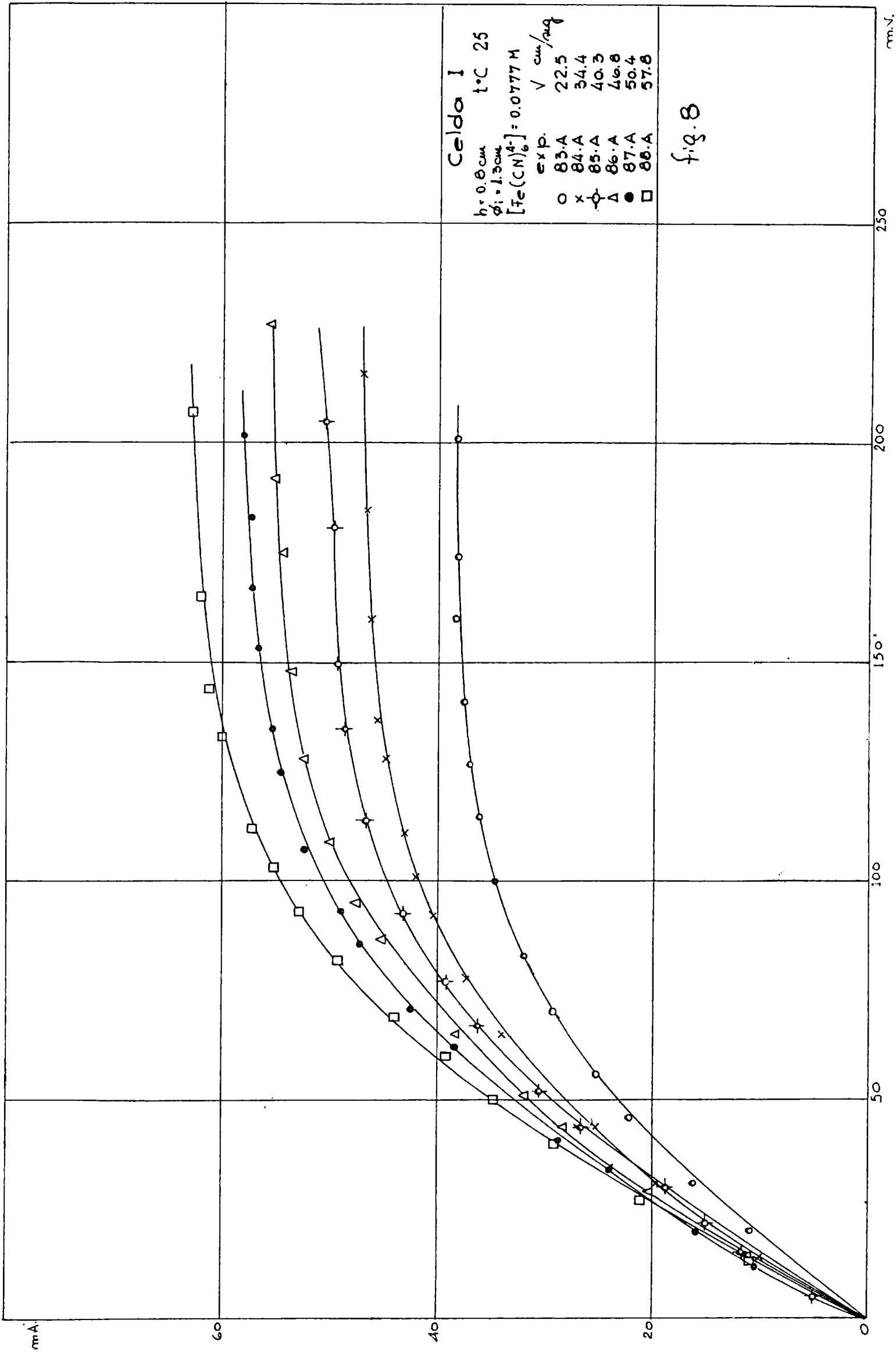


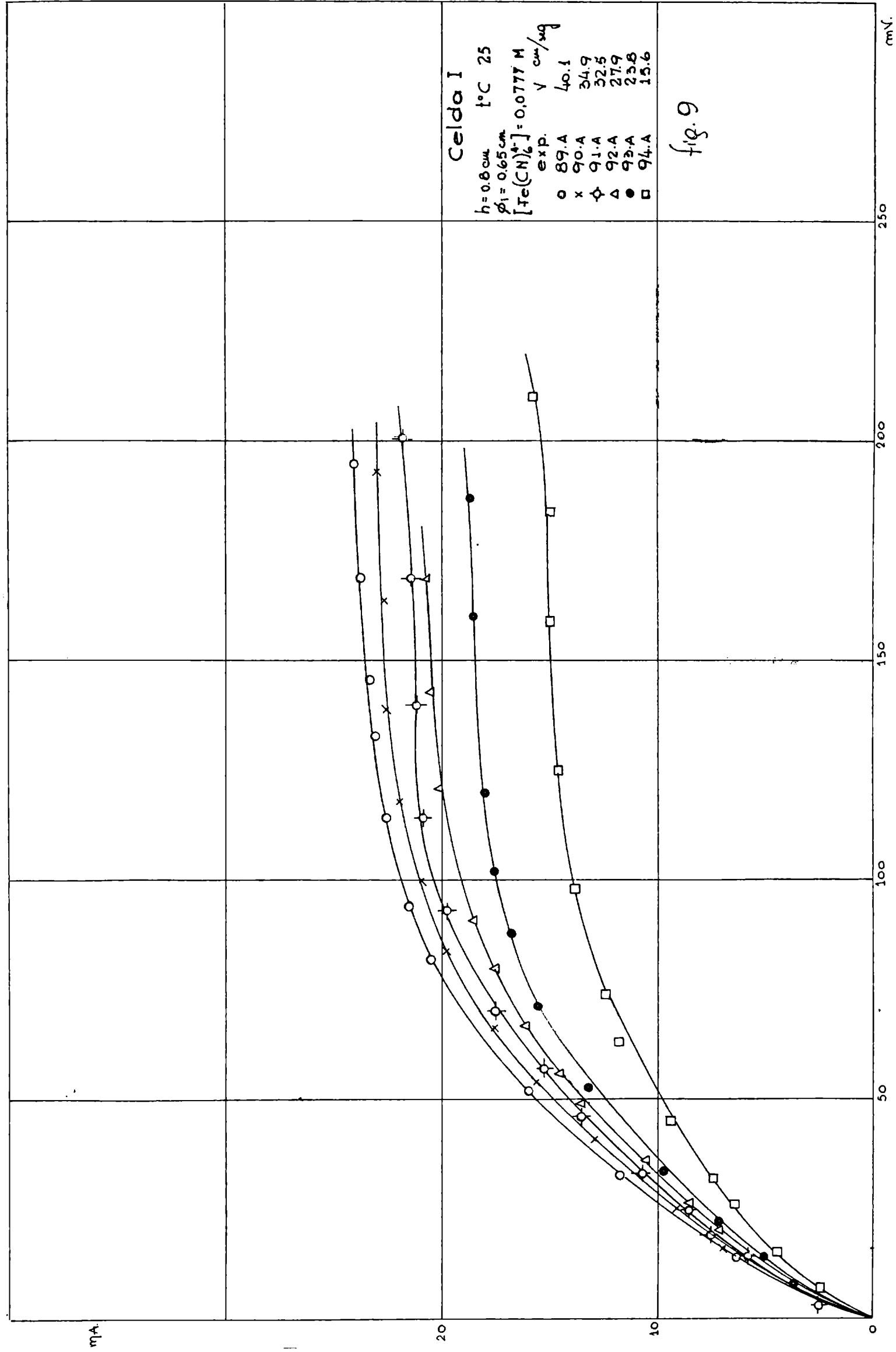


Celda I
 $h = 4.00 \text{ cm}$ $t^{\circ}\text{C} = 25$
 $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] = 0.114 \text{ M}$
exp. $V \text{ cm}^3/\text{seg}$
○ 71.6 10.6
□ 72.6 13.7
△ 73.6 20.0

fig. 6







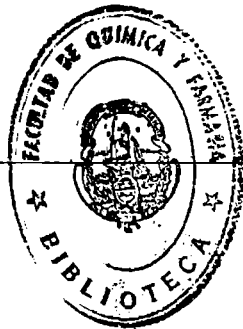
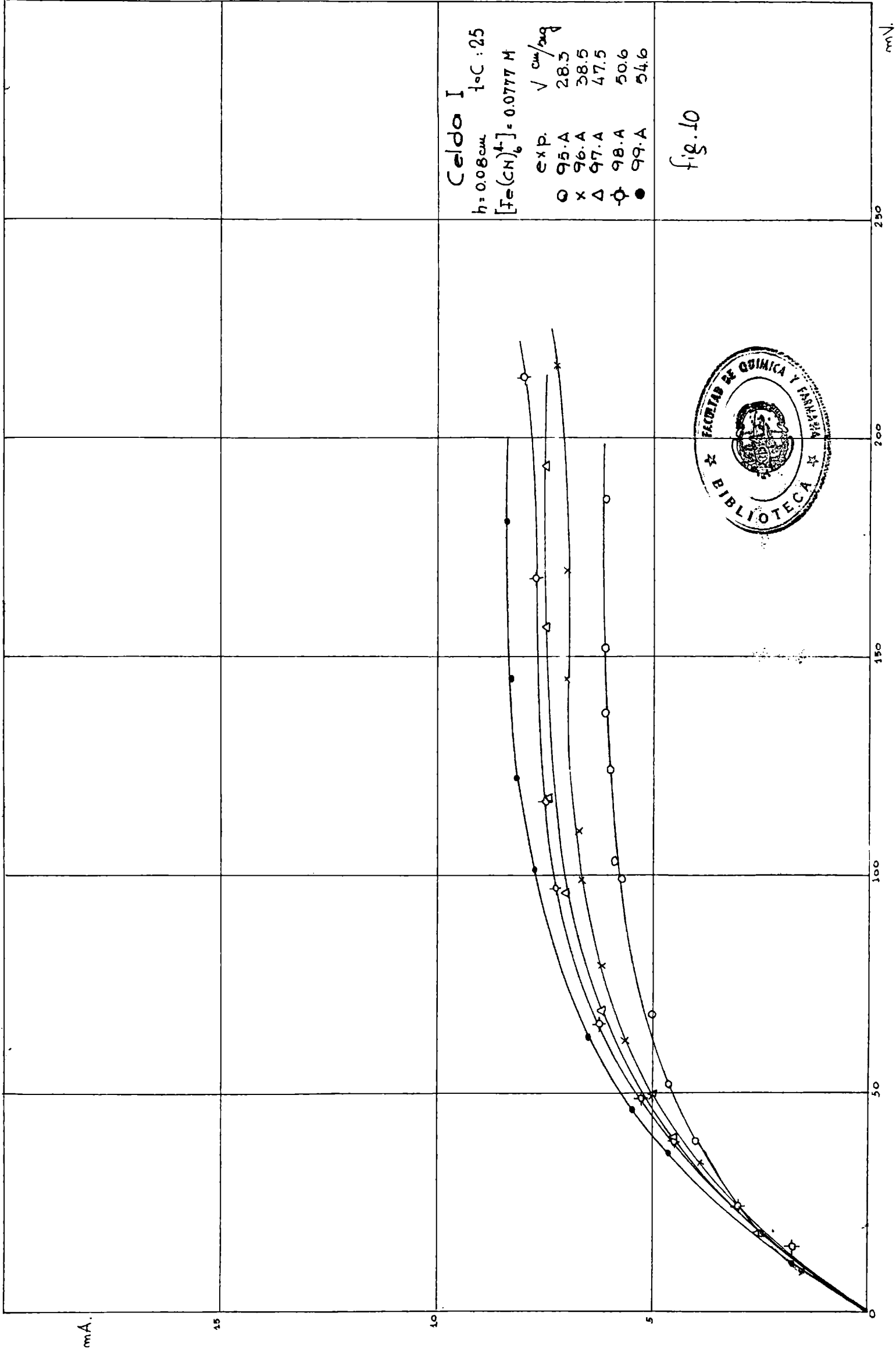
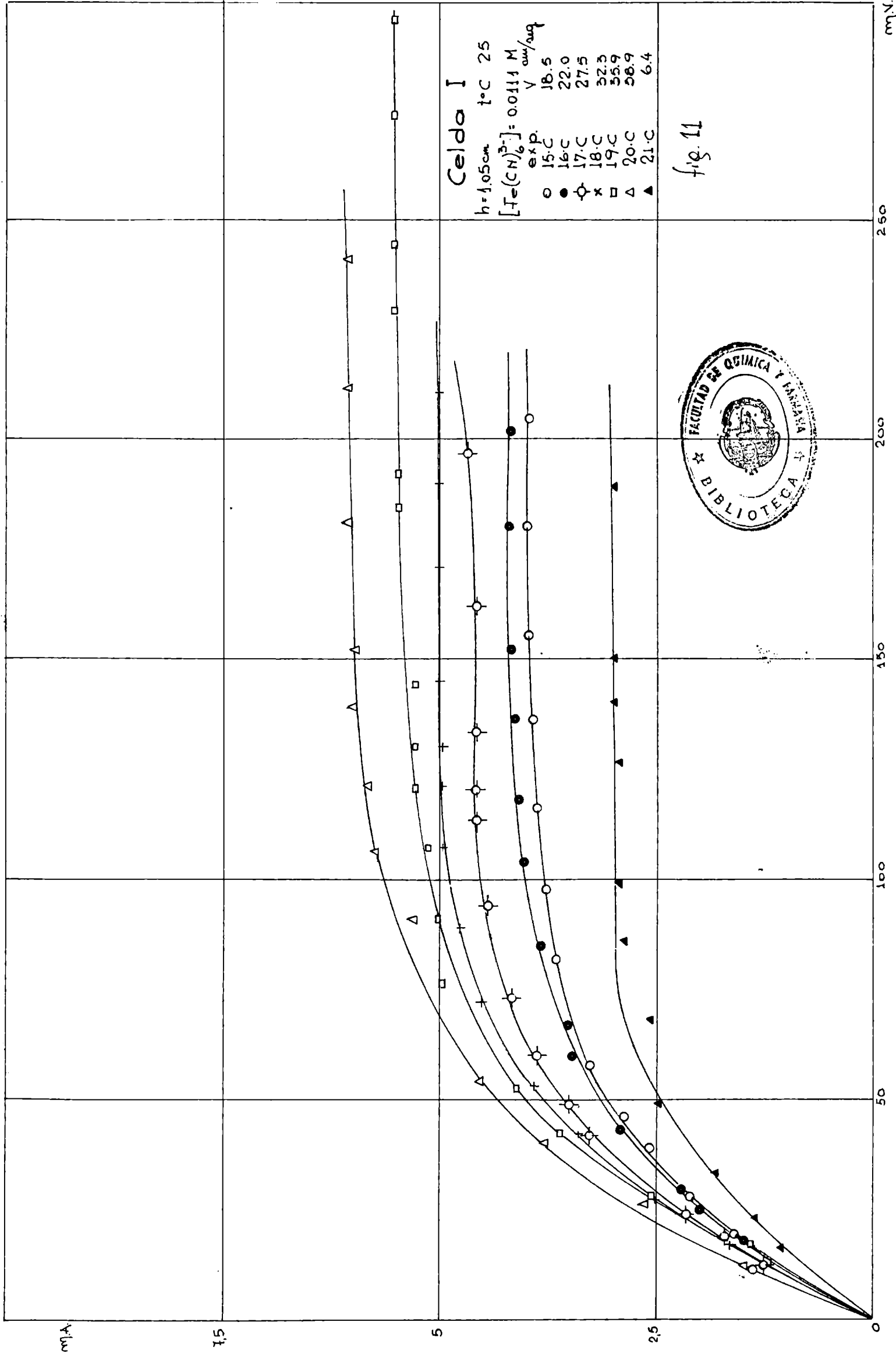
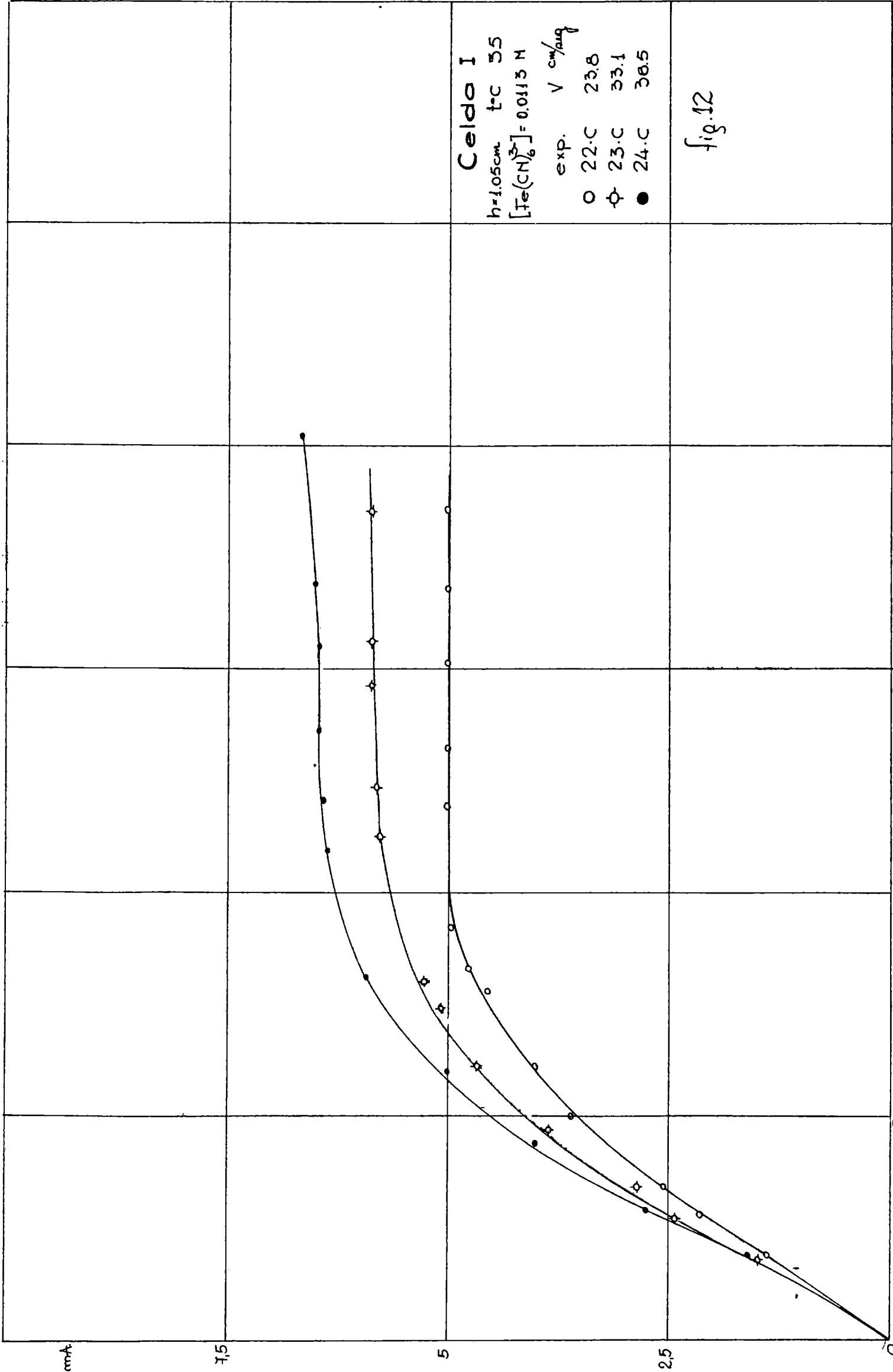


fig. 10

Celda I
 $h = 0.08 \text{ cm}$ $t_{\text{OC}} : 25$
 $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] = 0.0777 \text{ M}$
exp. $V \text{ cm}^3/\text{mg}$
○ 95.4 28.3
× 96.4 38.5
△ 97.4 47.5
◇ 98.4 50.6
● 99.4 54.6





Λ_m V cm^3

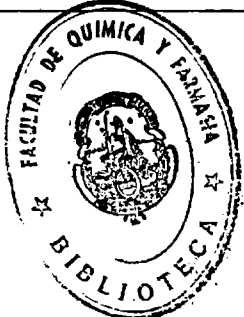
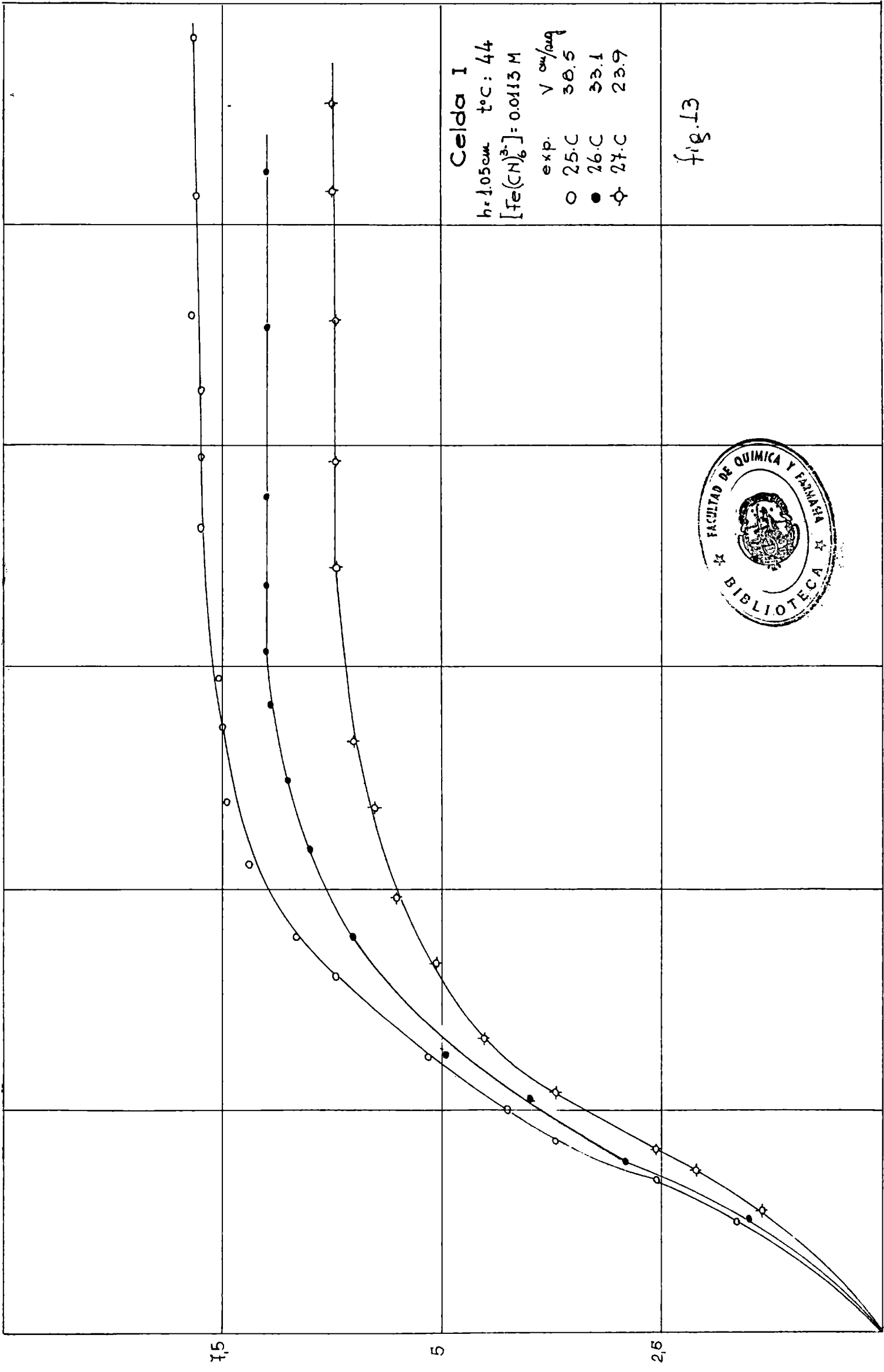
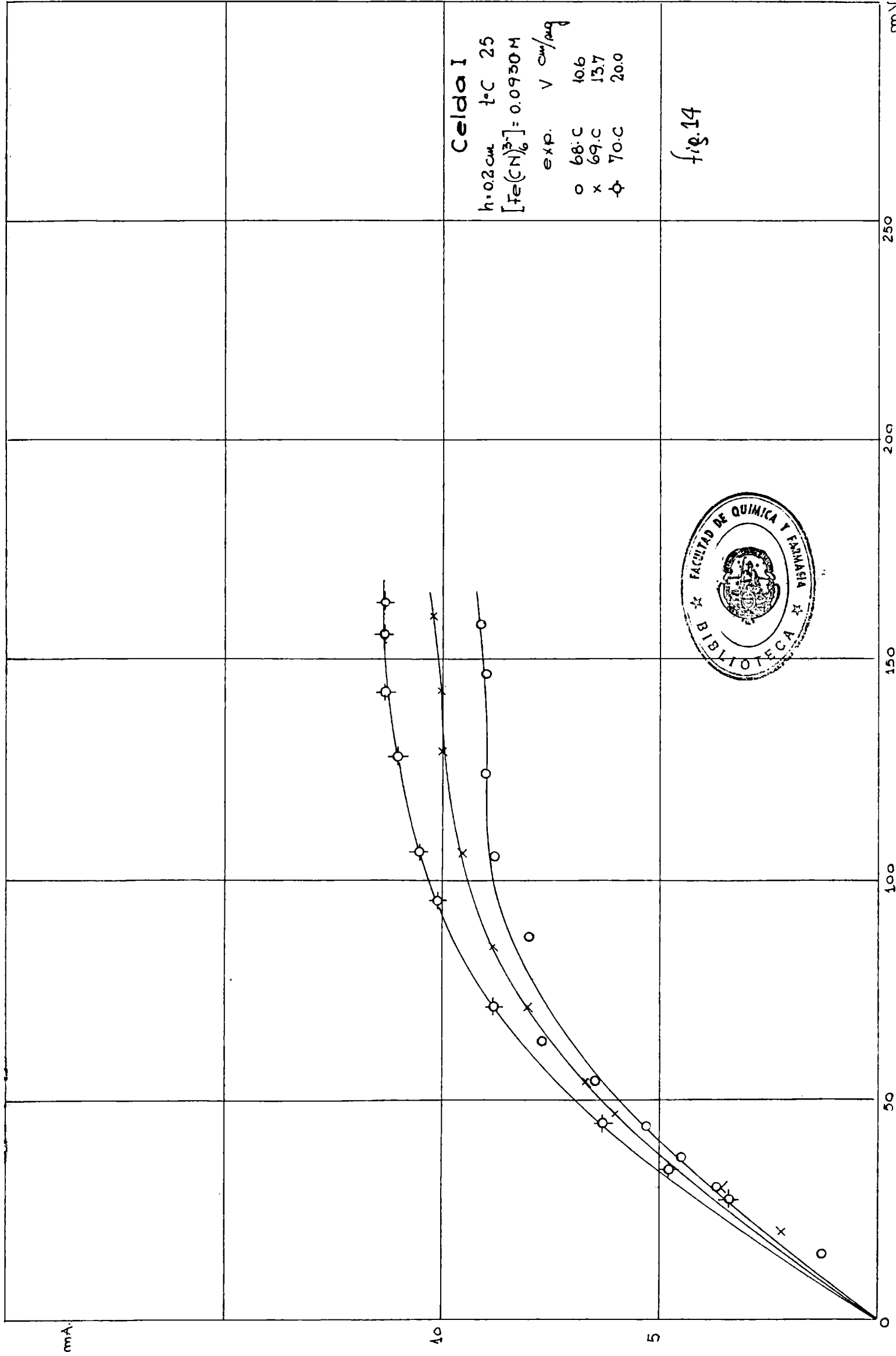


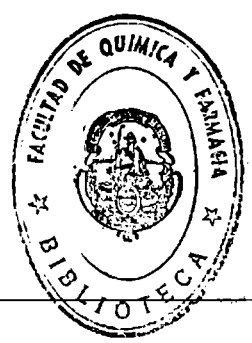
fig. 13

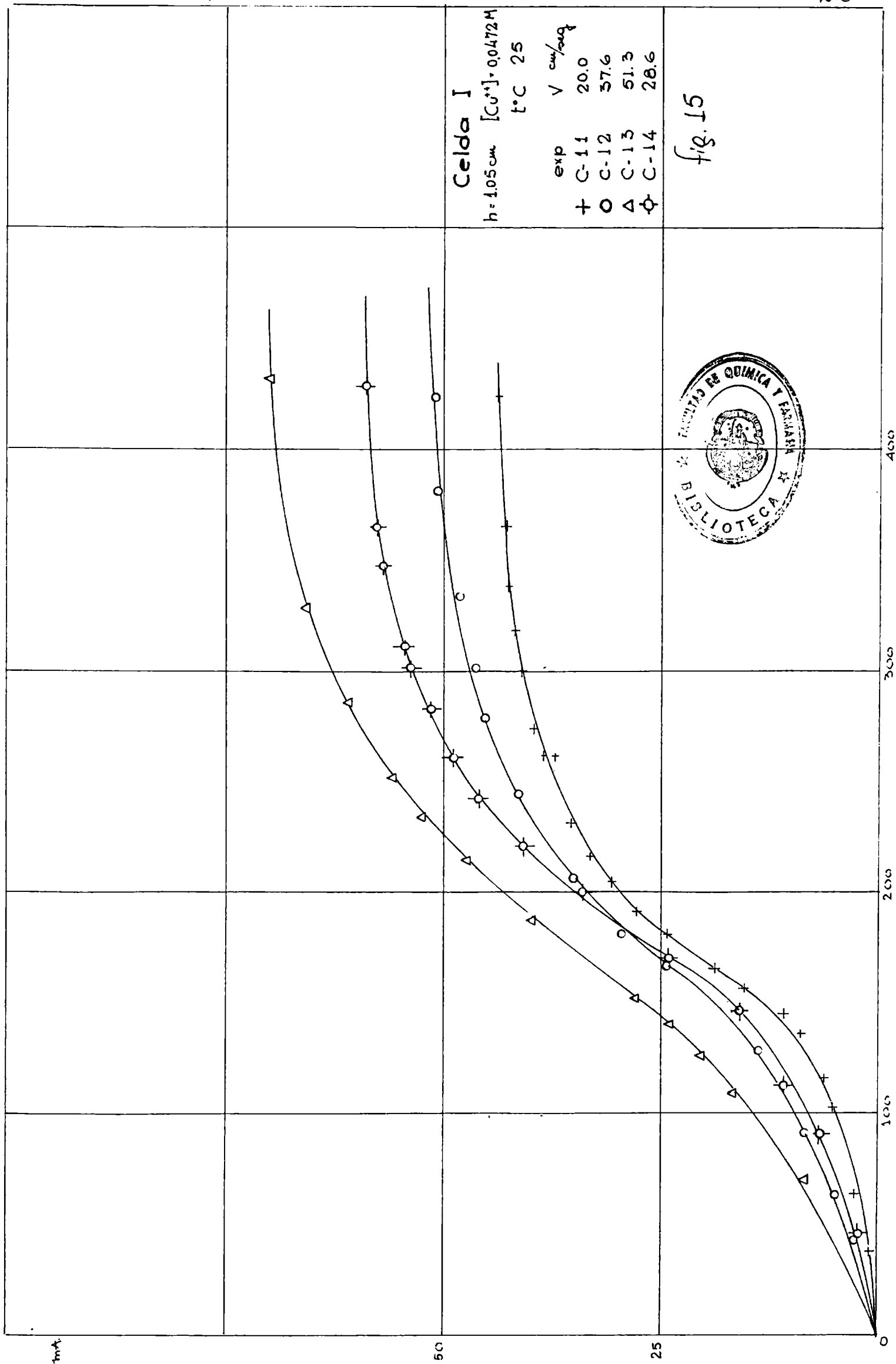
Celda 1
h = 1.05 cm t°C: 44
[Fe(CN)₆³⁻] = 0.0113 M
exp. V cm³
○ 25.5 30.5
● 26.0 33.1
◊ 27.0 23.9

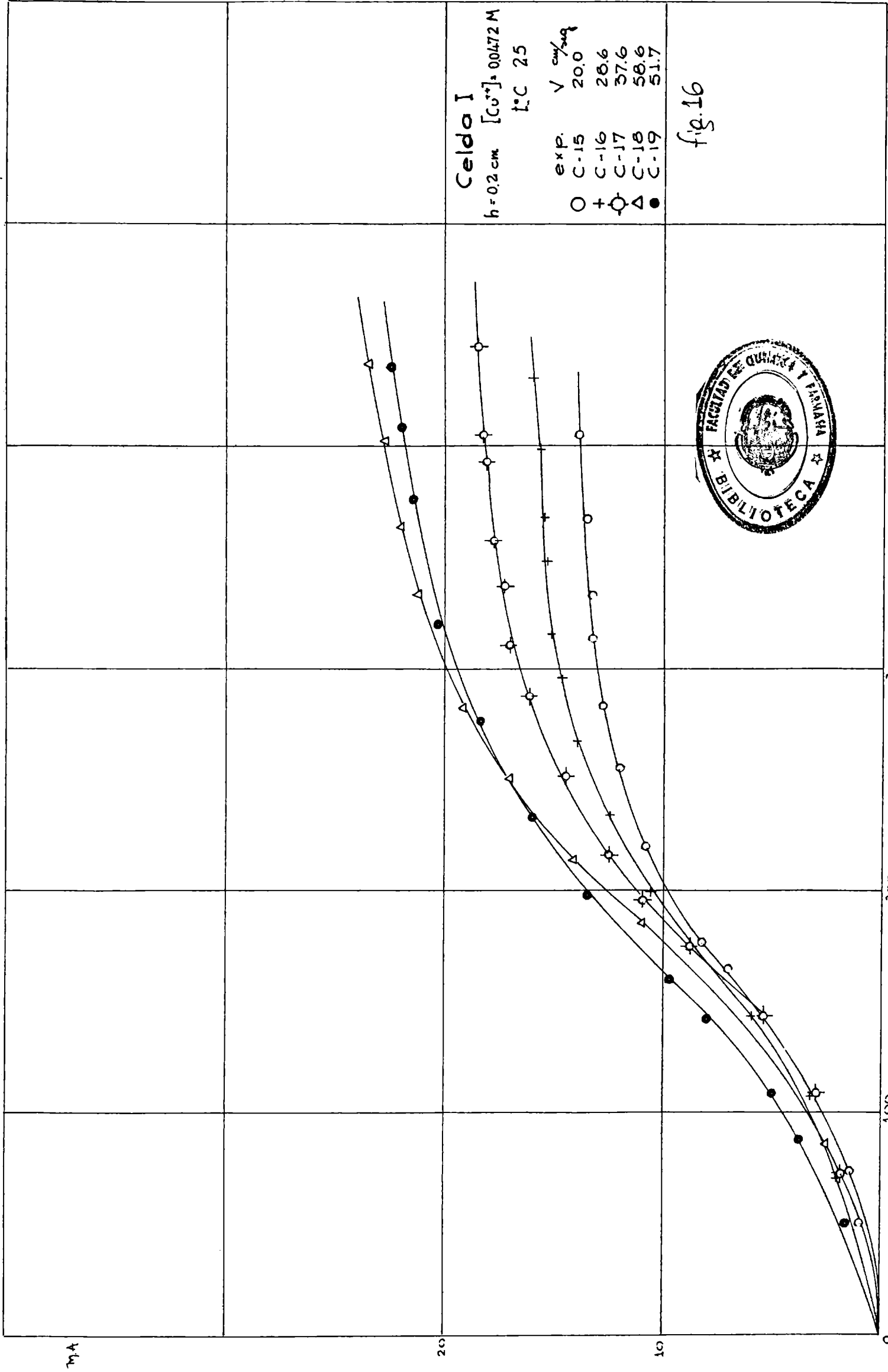


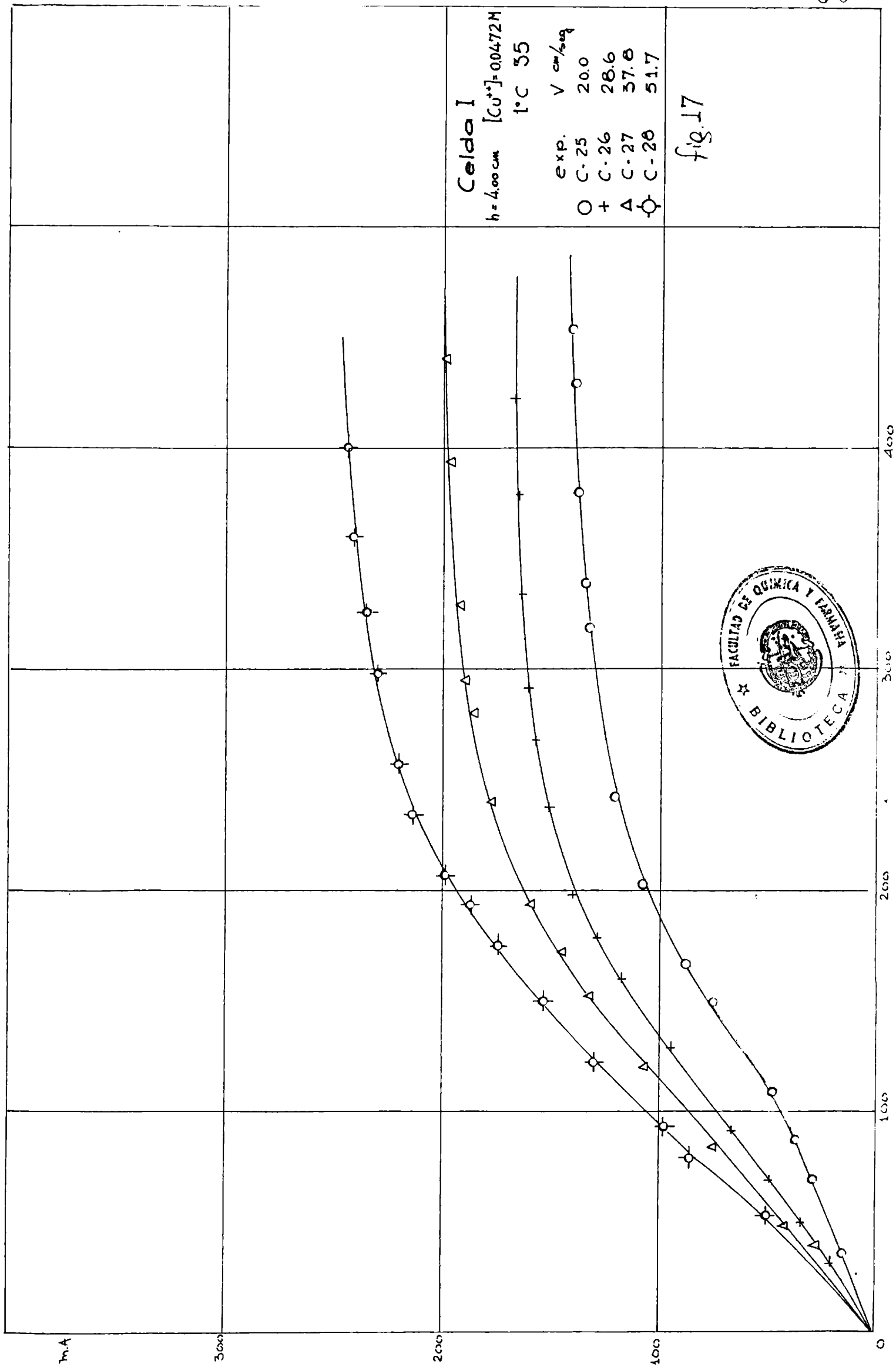
Celda I
h=0.02 cm t=C 25
[Fe(CN)₆³⁻]=0.0930 M
exp. V cm²/mg
○ 68°C 10.6
× 69°C 13.7
⊙ 70°C 20.0

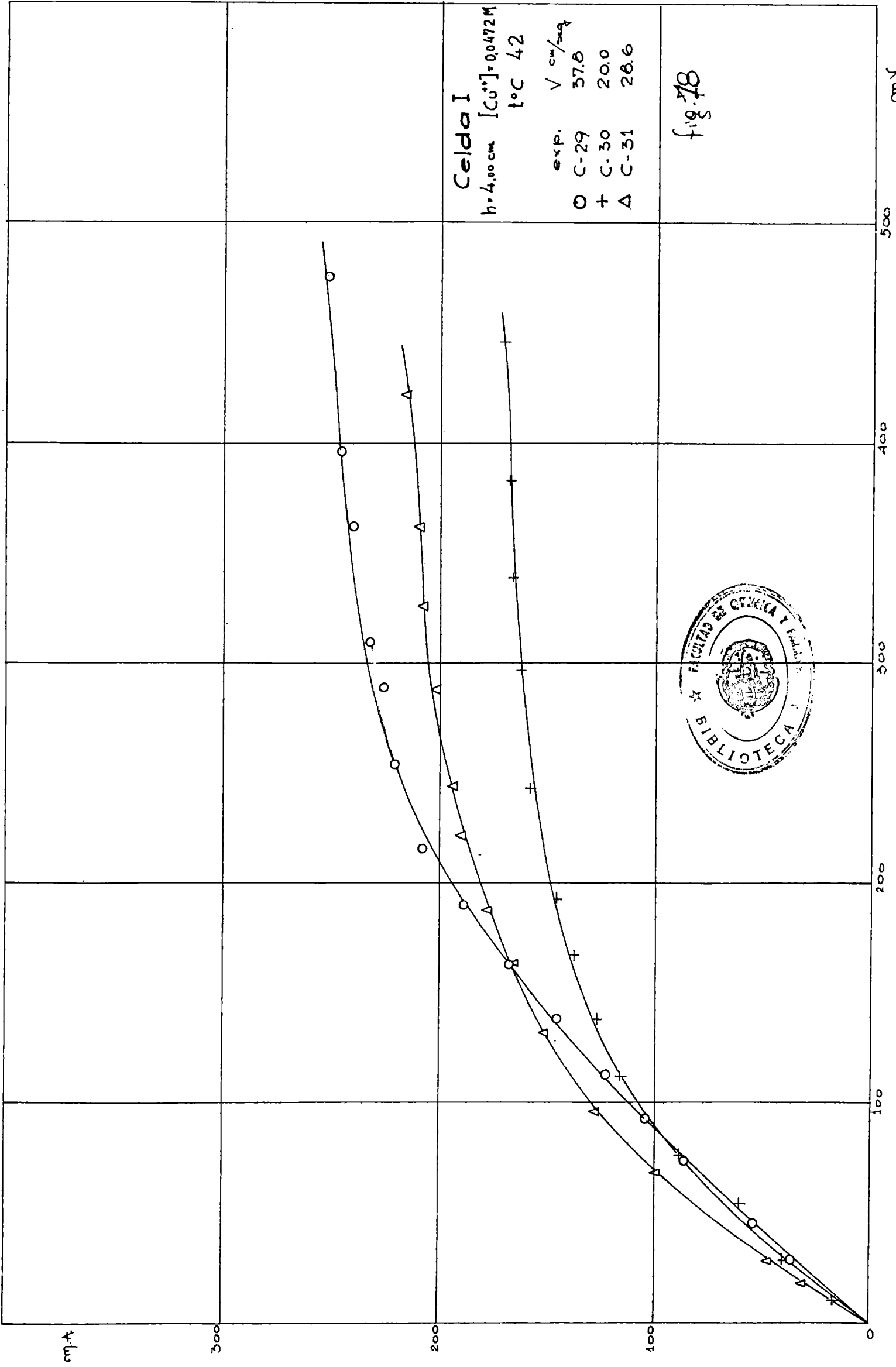
fig.14

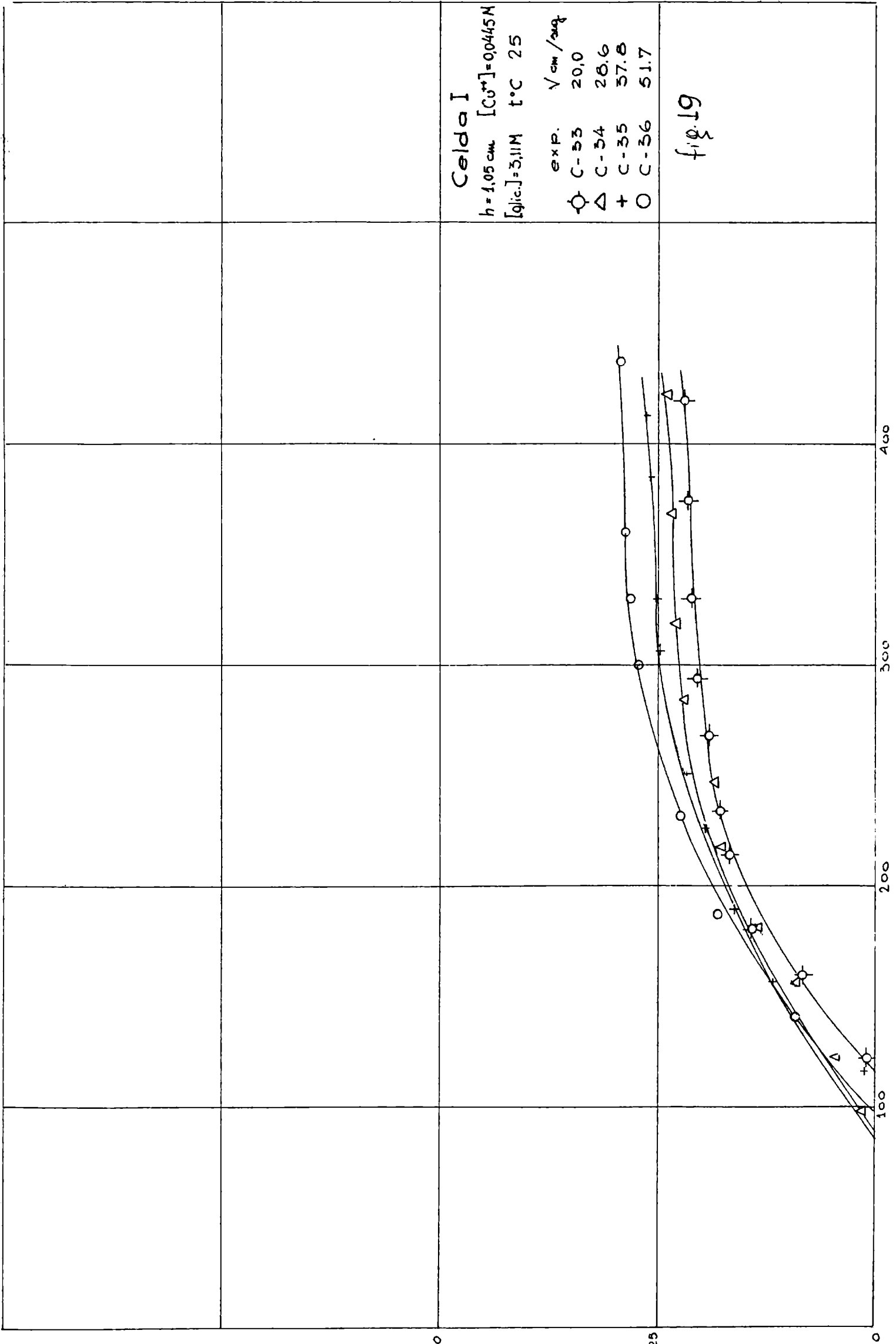


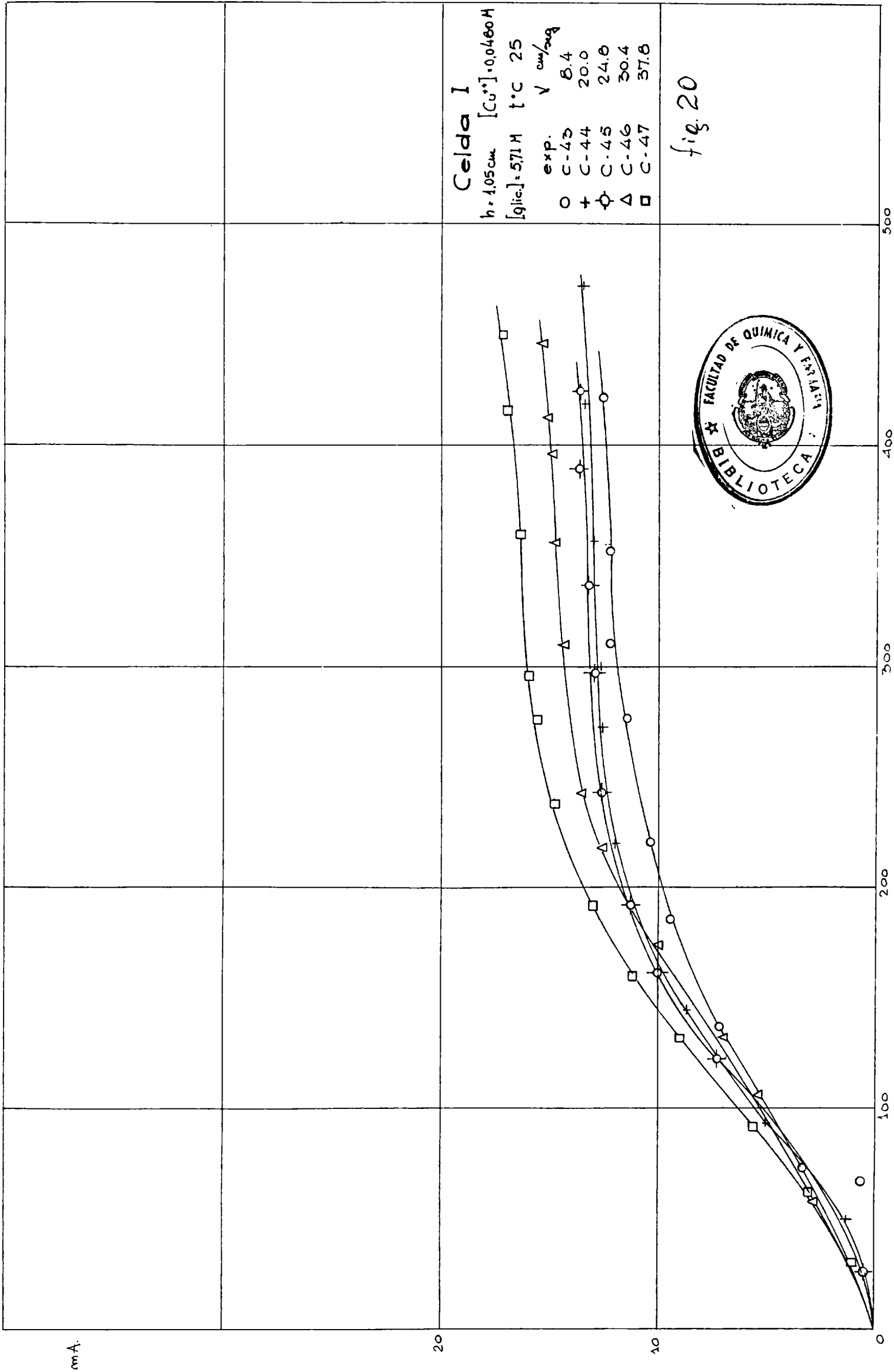












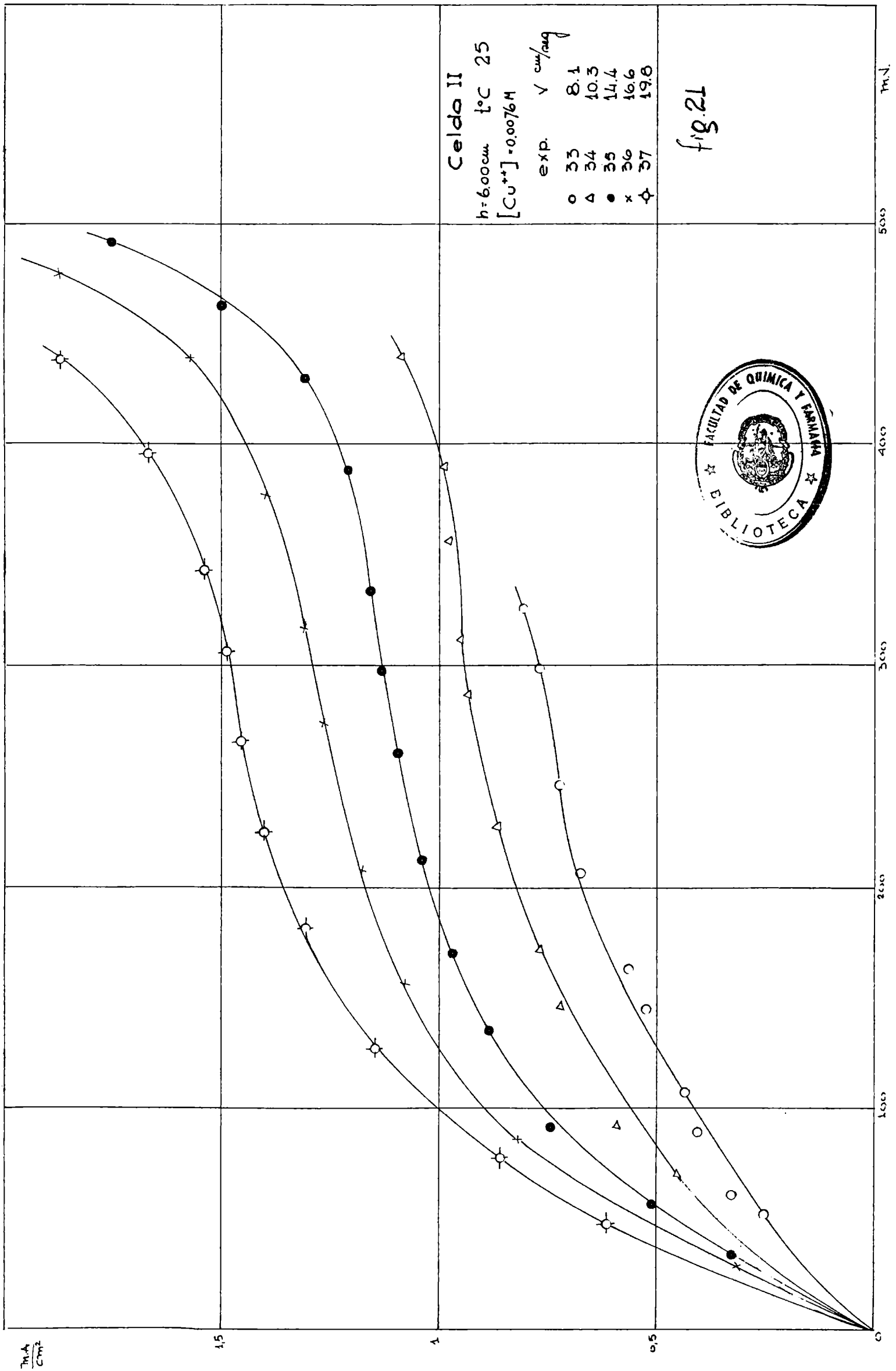
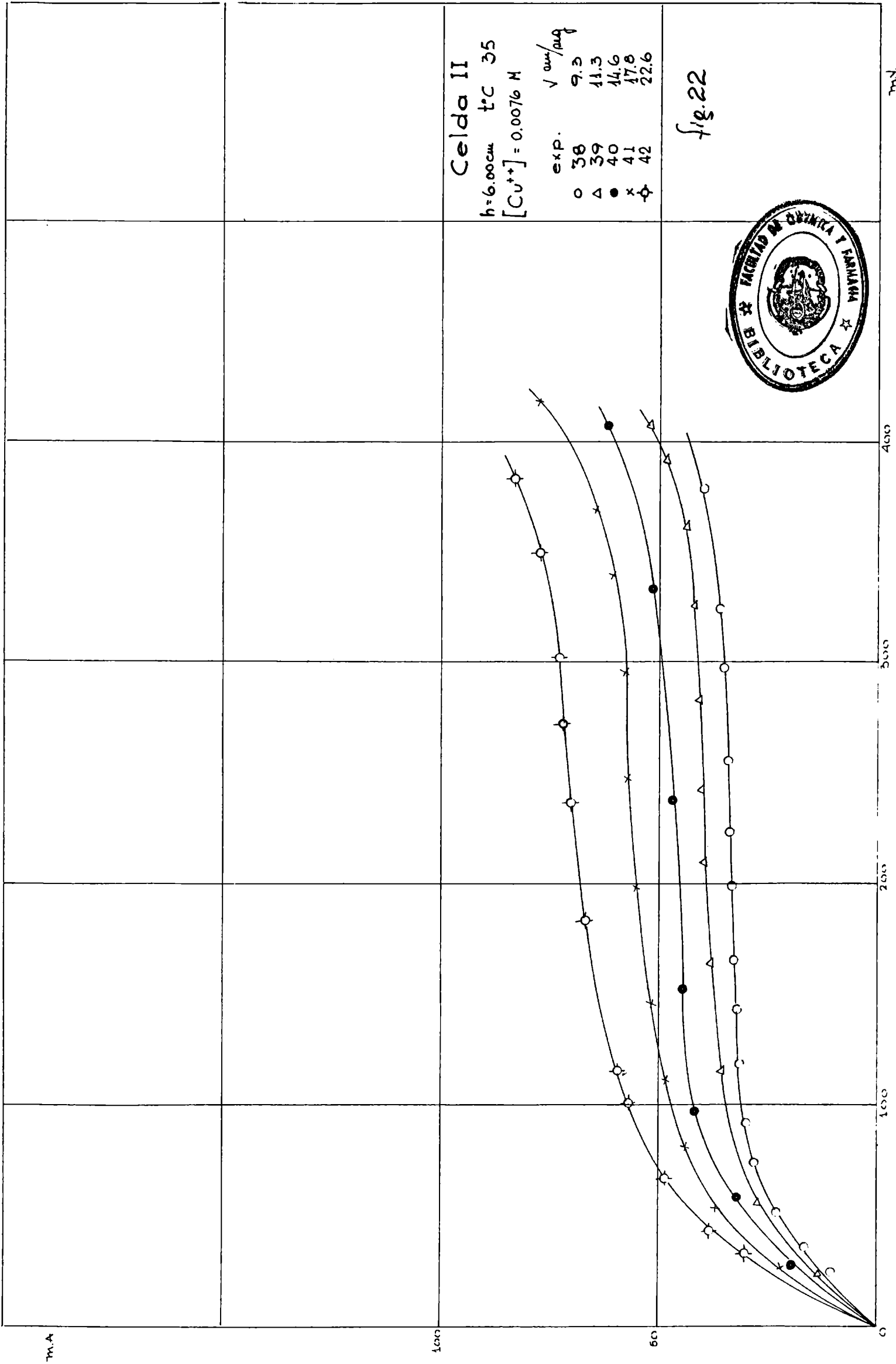
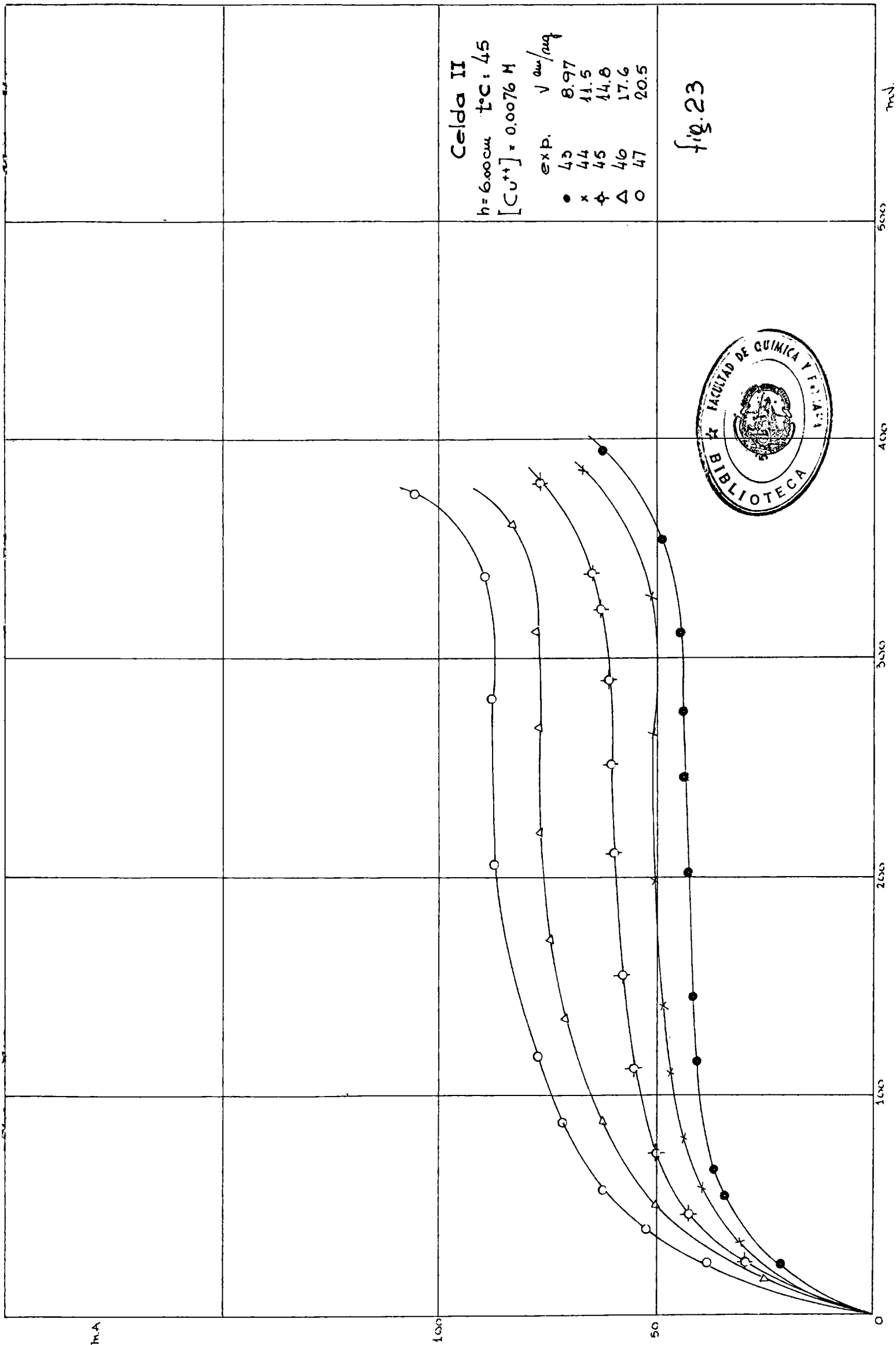
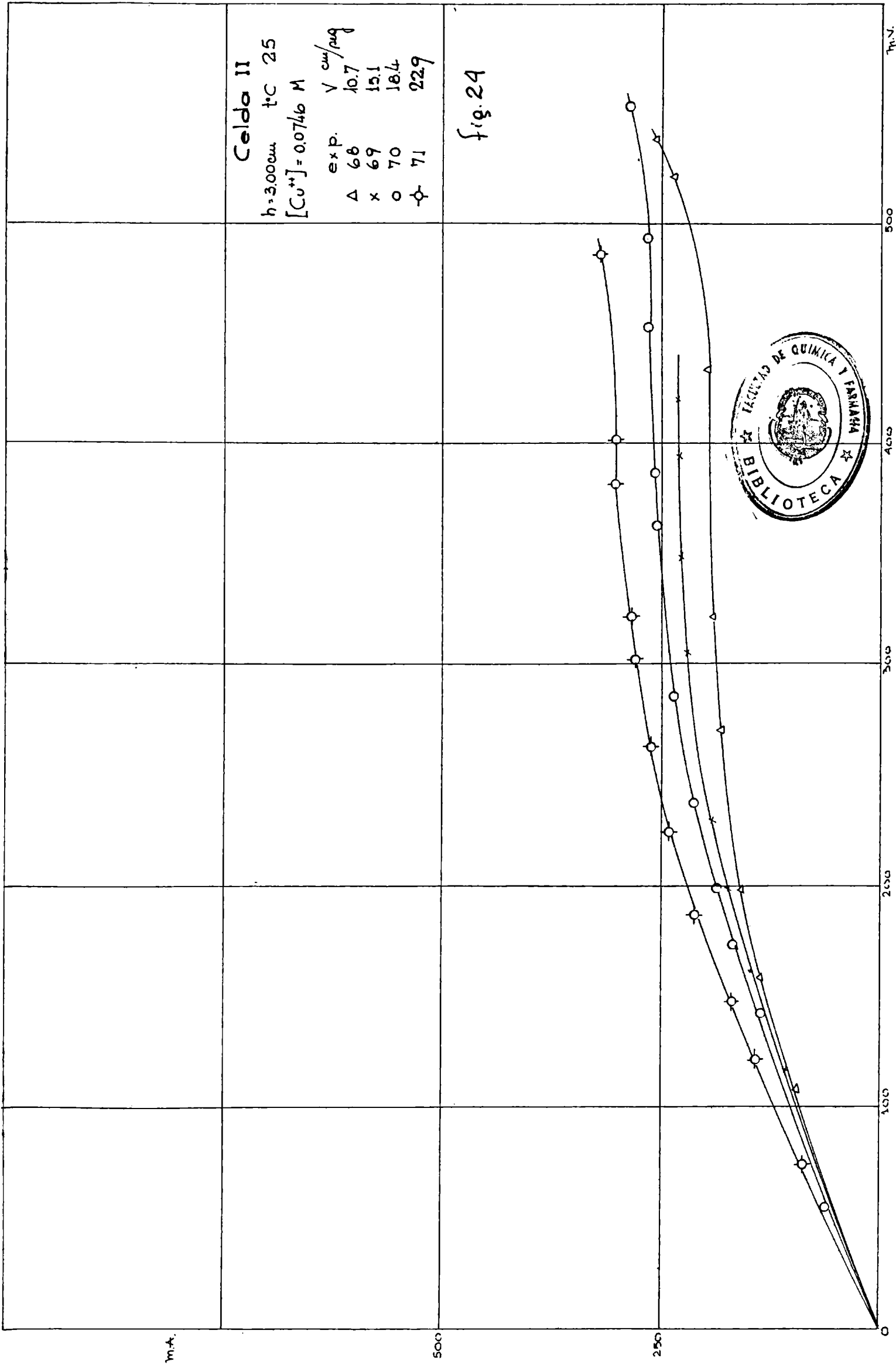


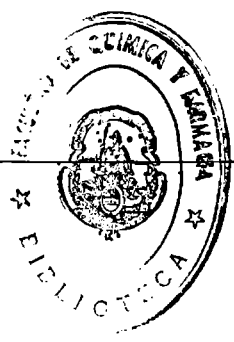
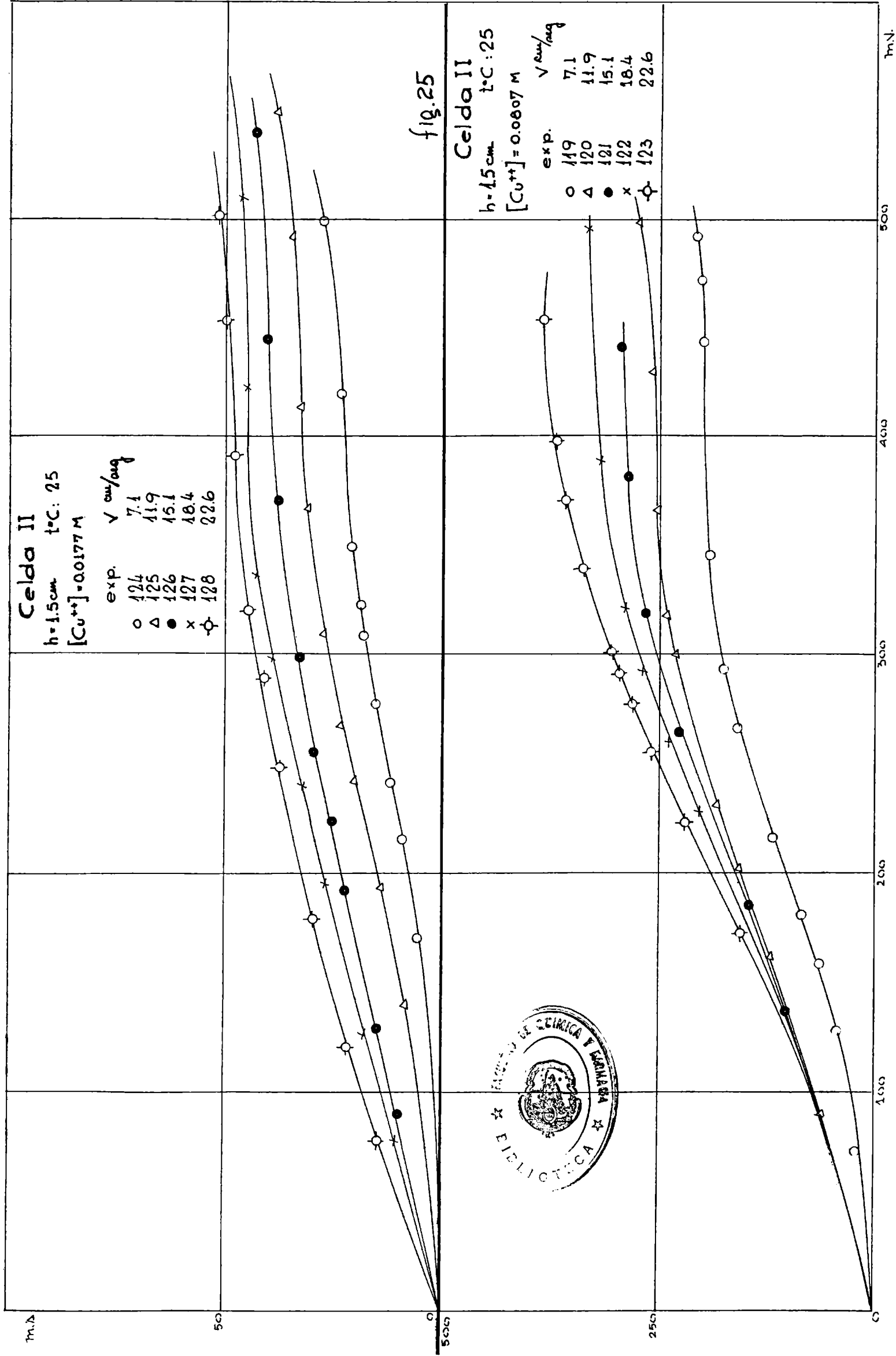
fig. 21

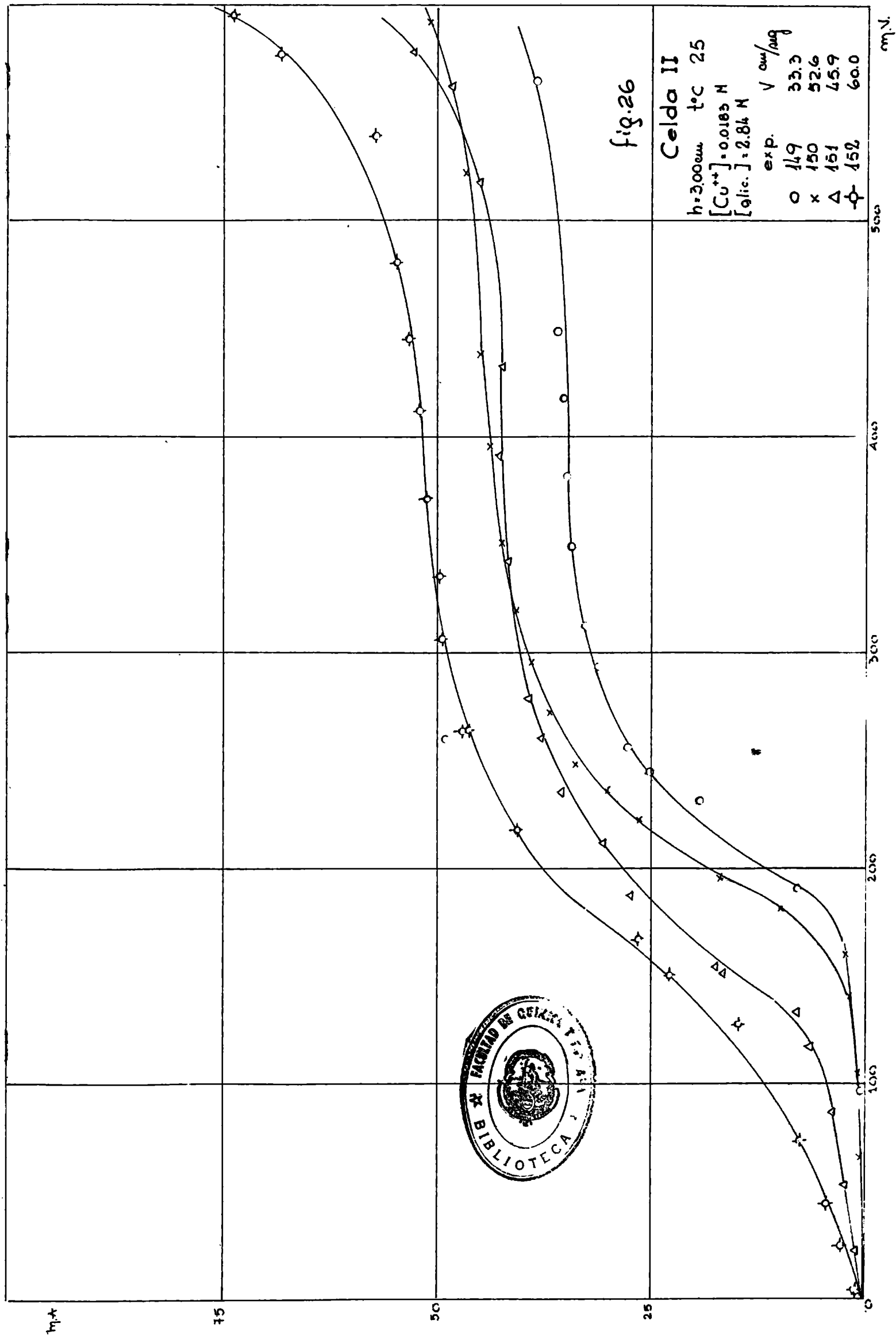
Celda II
 $h=6.00cm$ $t^{\circ}C$ 25
 $[Cu^{++}]=0.0076M$

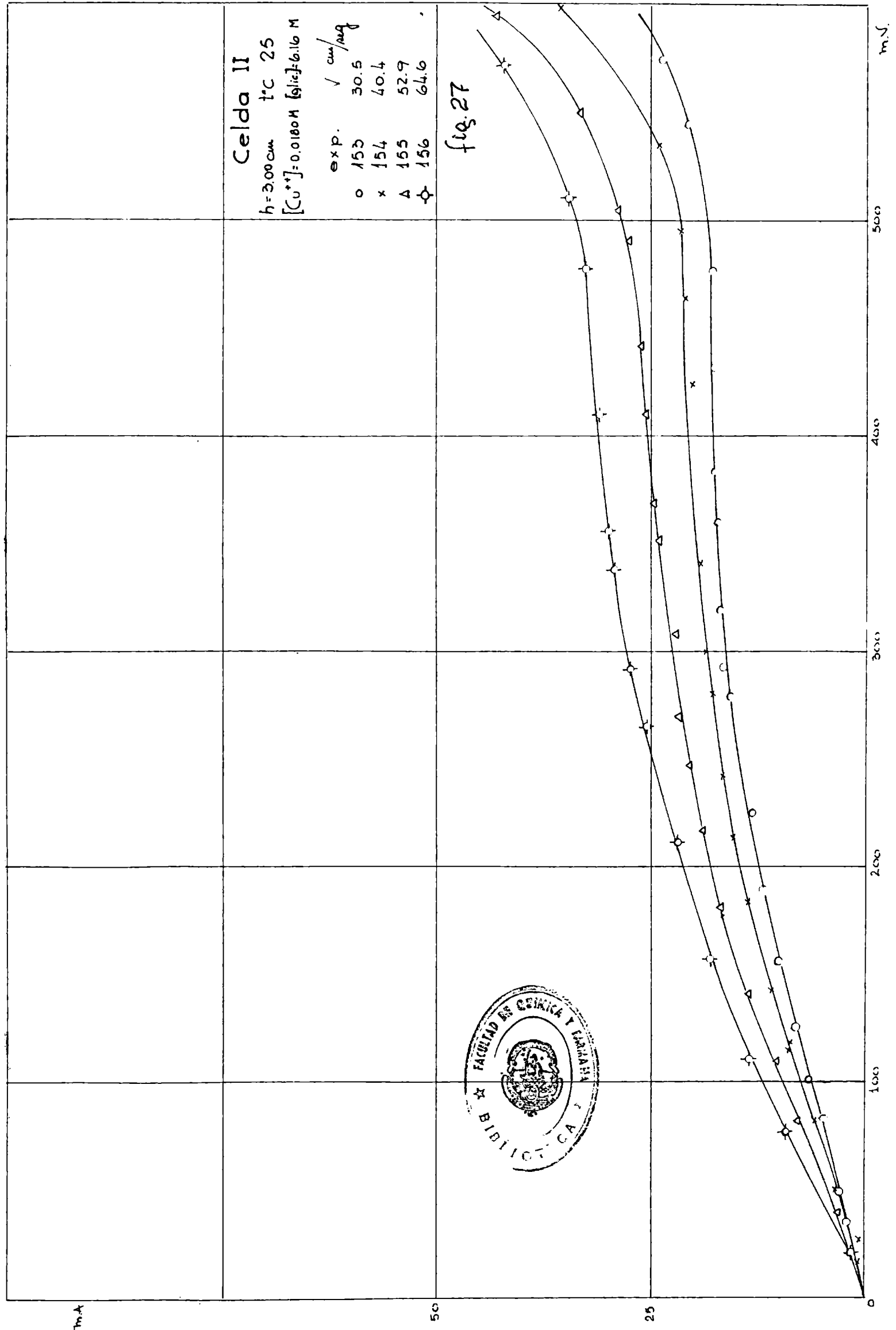












(TABLA 1

CELDA I - experiencias anódicas.

concentración $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$: 0,0111 M - concentración $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$: 0,0113 M - concentración NaOH: 2,030 M

$D_{\text{prom.}} = 5,00 \cdot 10^{-6}$; $v = 1,394 \cdot 10^{-2}$; $d = 1,88 \text{ cm}$; $r_h = 0,283 \text{ cm}$; $t = 25^\circ \text{C}$
 $\text{cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$ $\text{cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$ $\text{cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$ $\text{Sc} = 2790$

exp. n°	V cm. seg ⁻¹	I _L mA	i _L -2 mA. cm	k. 10 ³ cm. seg ⁻¹	Sh	Re _d	Re _h	Re _d . So ^{1/3}	Re _d . So ^{1/3} (d/h) ^{1/3}	Re _r . So ^{1/3} (h/r _h) ^{1/3}	h cm
18	6,41	3,20	0,970	0,906	199	864	482	411	269	865	1,05
19	18,4	3,83	1,16	1,08	237	2490	1391	697	455	1462	"
20	24,5	4,13	1,25	1,17	256	3300	1846	803	505	1685	"
21	28,3	4,48	1,36	1,27	277	3820	2130	864	563	1811	"
22	33,1	4,97	1,51	1,41	308	4450	2480	933	608	1959	"
23	35,9	5,21	1,58	1,47	323	4845	2705	972	635	2040	"
24	38,5	5,76	1,75	1,63	357	5200	2900	1007	658	2114	"
25	41,4	5,94	1,80	1,68	370	5600	3125	1045	682	2192	"
32	16,5	10,0	0,796	0,743	616	2230	4735	660	1182	3770	4,00
33	23,9	12,4	0,987	0,922	770	3220	6840	793	1422	4530	"
34	28,3	13,5	1,07	1,00	837	3820	8120	872	1550	4930	"
35	33,1	14,0	1,12	1,04	865	4450	9475	933	1670	5325	"
36	38,5	15,5	1,23	1,15	957	5195	11045	1007	1810	5750	"
37	41,4	16,2	1,29	1,20	1000	5600	11880	1045	1870	5970	"
38	47,5	16,8	1,34	1,25	1044	6410	13640	1120	2007	6400	"

TABLA 3

CELDA I - experiencias anódicas.

concentración $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$: 0,1145 M - concentración $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$: 0,0930 M - concentración NaOH : 2,070 M
 $D_{\text{prom}} = 4,72 \cdot 10^{-6}$; $\gamma = 1,500 \cdot 10^{-2}$; $d = 1,88 \text{ cm}$; $r_h = 0,283 \text{ cm}$; $t = 25^\circ \text{C}$; $\Delta C_{\text{NaOH}} = 0,048 \text{ M}$
 $\text{cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$ $\text{cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$ $\text{Sc} = 3110$

exp. n°	V $\text{cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$	I_L mA.cm	i_L mA.cm	$k \cdot 10^3$ $\text{cm} \cdot \text{seg}^{-1}$	Sh	Re_d	Re_h	$Re_d \cdot \text{Sc}^{1/3}$	$Re_d^{1/3} \text{Sc}^{1/3} (\frac{h}{d})^{1/3}$	$Re_h^{1/3} \text{Sc}^{1/3} (\frac{h}{d})^{1/3}$	h cm
52	6,44	28,8	8,42	0,790	191	806	450	415	270	1363	1,05
53	10,6	34,1	10,3	0,936	226	1332	744	534	348	1755	"
54	13,7	37,8	11,4	1,04	251	1710	958	605	394	1990	"
55	20,0	42,5	12,9	1,15	282	2506	1407	731	477	2410	"
56	24,7	46,2	14,0	1,27	306	3095	1730	814	523	2678	"
70	10,6	89,8	7,15	0,647	597	1332	2835	534	960	4480	4,00
71	13,7	99,0	7,88	0,714	656	1710	3640	605	1088	5075	"
72	20,0	112	9,40	0,805	754	2505	5330	731	1325	6520	"
74	20,0	14,0	22,3	2,01	92,6	2505	266	731	136	690	0,20
75	13,7	12,0	19,1	1,73	79,5	1710	182	605	113	570	"
76	10,6	11,1	17,6	1,60	73,5	1332	142	534	99,5	503	"

CELDA I - experiencias catódicas.

concentración $\text{Fe}(\text{CN})_6^{=}$: 0,1145 M - concentración $\text{Fe}(\text{CN})_6^{=}$: 0,0930 M - concentración NaOH : 2,070 M

D_{prom}^2 : $4,72 \cdot 10^{-6}$; $v = 1,500 \cdot 10^{-2}$; $d = 1,88$ cm; $r_h = 0,283$ cm; $t = 25^\circ \text{C}$

$\text{cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$ $\text{cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$ Sc = 3110

exp. n°	V cm. seg ⁻¹	I _L mA	I _L mA. cm ⁻²	k. 10 ³ cm. seg ⁻¹	Sh	Re _d	Re _h	Re _d Se ^{1/3}	Re _d ^{1/3} (h/d) ^{2/3}	Re _h ^{1/3} (h/r _h) ^{2/3}	h cm
46	23,3	40,8	12,3	1,38	306	2920	1630	790	512	2590	1,05
47	20,0	38,0	11,5	1,28	285	2506	1407	731	477	2410	"
48	13,7	32,8	9,94	1,11	246	1710	958	605	394	1990	"
49	10,6	30,0	9,09	1,01	225	1332	744	534	348	1755	"
50	6,44	23,8	7,21	0,803	178	806	450	415	270	1363	"
65	20,0	96,0	7,65	0,853	723	2506	5330	731	1315	6520	4,00
66	13,7	84,2	6,71	0,748	634	1710	3640	605	1088	5075	"
67	10,6	76,3	6,07	0,678	575	1332	2835	534	960	4480	"
68	10,6	8,90	14,1	1,58	66,8	1332	142	534	99,5	503	0,20
69	13,7	10,0	15,9	1,77	75,1	1710	182	605	113	570	"
70	20,0	11,2	17,8	1,98	84,1	2505	266	731	135	690	"

TABLA 5

CELDA I - experiencias anódicas y catódicas con electrodo n° 7.

concentración $\text{Fe}(\text{CN})_6^{=}$: 0,0777 M - concentración $\text{Fe}(\text{CN})_6^{=}$: 0,0730 M - concentración NaOH : 1,820 M
 D_{prom} : $4,84 \cdot 10^{-6}$; $\nu = 1,479 \cdot 10^{-2}$; $d = 1,88$ cm; $r_h = 0,283$ cm; $t = 25$ °C
 $\text{cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$ $\text{cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$ $\text{Sc} = 3053$

exp. n°	V cm.seg ⁻¹	IL mA	IL _{L-2} mA.cm	k.10 ³ cm.seg ⁻¹	Sh	Re _d	Re _h	Re _d ^{1/3}	Re _d ^{1/3} Sc ^{1/3} ($\frac{h}{d}$) ²	Re _h ^{1/3} Sc ^{1/3} ($\frac{h}{d}$) ²	h cm
95-A	28,3	6,15	24,6	3,26	53,8	3595	153	870	80,0	131	0,08
96-A	38,5	7,07	28,2	3,75	61,9	4890	208	1014	94,4	153	"
97-A	47,5	7,57	30,2	4,01	66,3	6027	257	1127	105	169	"
98-A	50,6	7,92	31,6	4,20	69,4	6430	274	1163	108	175	"
99-A	54,6	8,41	33,6	4,46	73,6	6940	296	1210	117	182	"
89-C	28,3	5,80	23,2	3,27	54,1	3595	153	870	81,0	131	"
90-C	38,5	6,59	26,3	3,72	61,5	4890	208	1014	94,4	153	"
91-C	47,5	7,30	29,2	4,12	68,1	6027	257	1127	105	169	"
92-C	54,6	8,07	32,2	4,56	75,4	6940	296	1163	108	182	"
93-C	59,7	8,25	32,9	4,66	77,0	7590	324	1263	117	190	"

TABLA 6

CELDA I - deposición de cobre

concentración Cu^{++} : 0,0472 M - concentración H_2SO_4 : 1,42 M
 $D = 6,25 \cdot 10^{-6}$; $\gamma = 1,078 \cdot 10^{-2}$; $d = 1,51$ cm; $r_h = 0,225$ cm; $t = 25$ °C
 $\text{cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$ $\text{cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$ $\text{cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$
 $Sc = 1596$

exp. n°	V cmseg	I_L mA	i_L mAcm ⁻²	$k \cdot 10^4$ cm.seg	Sh	Re _d	Re _{r_h}	$Re_d^{1/3} \left(\frac{h}{d} \right)^{3/2}$	$Re_{r_h}^{1/3} \left(\frac{h}{r_h} \right)^{3/2}$	h cm
11	20,0	43,8	13,3	14,5	244	3000	1670	398	1550	1,05
12	37,6	58,5	17,7	19,5	327	5635	3141	545	2125	"
13	51,3	66,7	20,3	22,2	374	7700	4280	640	2480	"
14	28,6	51,0	15,5	17,0	286	4280	2385	475	1851	"
15										
15	20,0	13,4	21,3	23,3	74,6	3000	1670	137	447	0,20
16	28,6	15,6	24,8	27,2	87,0	4280	2390	163	534	"
17	37,6	18,3	29,1	32,0	102	5635	3141	187	612	"
18	58,6	22,7	36,1	39,6	127	8780	4900	234	755	"
19	51,7	21,6	34,4	37,7	121	7750	4320	219	748	"
20										
20	37,6	154	12,2	13,4	860	5635	3141	1755	5800	4,00
21	51,7	177	14,1	15,5	990	7750	4320	2060	6800	"
22	58,6	192,	15,3	16,8	1075	8780	4900	2190	7230	"
23	28,6	132	10,5	11,6	740	4280	2390	1530	5050	"
24	20,0	115	9,17	10,1	645	3000	1670	1280	4230	"

TABLA 7

CELDA I - deposición de cobre- experiencias con glicerina

Concentración Cu⁺⁺: 0,0445 M - concentración H₂SO₄: 1,50 M - concentración glicerina: 3,11 M
D = 2,85.10⁻⁶ cm.².seg⁻¹; γ = 2,8869.10⁻²; d = 1,61 cm; r_h = 0,225 cm; h = 1,05 cm; t = 25 °C

So = 10120

exp. nº	V cm.seg ⁻¹	I _L mA	i _L mA.cm ⁻²	k.10 ⁴ cm.seg ⁻¹	Sh	Re _d	Re _{rh}	Re _d ^{1/3} So ^{1/3} ($\frac{h}{d}$) ²	Re _{rh} ^{1/3} So ^{1/3} ($\frac{h}{r_h}$) ²
33	20,0	21,5	6,52	7,60	280	1117	623	437	1711
34	28,6	23,5	7,12	8,30	306	1598	892	477	2050
35	37,7	26,0	7,88	9,17	338	2105	1177	550	2350
36	51,7	29,0	8,80	10,2	378	2891	1612	705	2753
concentración Cu ⁺⁺ : 0,048 M - concentración H ₂ SO ₄ : 1,47 M - concentración glicerina: 5,71 M									
D = 1,45.10 ⁻⁶ cm. ² .seg ⁻¹ ; γ = 6,1303.10 ⁻² d = 1,61 cm; r _h = 0,225 cm; h = 1,05 cm; t = 25 °C									
So = 42180									
44	20,0	13,3	4,03	4,35	314	526	293	484	1890
45	24,7	13,7	4,30	4,64	335	648	363	536	2100
46	30,4	15,0	4,48	4,83	350	800	446	595	2330
47	37,7	16,7	4,94	5,33	385	995	554	665	2600

TABLA 8

CELDA I - deposición de cobre.

concentración Cu^{++} : 0,0086 M - concentración H_2SO_4 : 1,471 M - $\Delta C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,004$ M
 $D = 6,34 \cdot 10^{-6}$ cm².seg⁻¹; $\gamma = 1,067 \cdot 10^{-2}$; $d = 1,61$ cm; $r_h = 0,225$ cm; $h = 1,05$ cm; $t = 25$ °C
 $\text{cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$ $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ $\text{Sc} = 1684$

exp. n°	V cm.seg ⁻¹	I _L mA	i _L mA.cm ⁻²	k.10 ⁴ cm.seg ⁻¹	Sh	Re _d	Re _{rh}	Re _d ^{1/3} SC ^{1/3} (h/d) ^{2/3}	Re _{rh} ^{1/3} SC ^{1/3} (h/r _h) ^{2/3}
54	12,2	8,00	2,42	14,6	242	1846	1030	309	1210
55	8,30	6,21	1,88	11,4	188	1256	700	256	999
56	9,17	6,34	1,92	11,6	192	1388	775	262	1050
57	16,4	8,61	2,61	15,7	260	2490	1387	360	1409
58	30,2	10,4	3,15	19,0	315	4580	2550	487	1905
59	20,1	8,90	2,69	16,2	270	3047	1700	397	1555
concentración Cu^{++} : 0,2230 M - concentración H_2SO_4 : 1,411 M - $\Delta C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,095$ M									
$D = 6,25 \cdot 10^{-6}$ cm ² .seg ⁻¹ ; $\gamma = 1,2140 \cdot 10^{-2}$ cm ² .seg ⁻¹ ; $d = 1,61$ cm; $r_h = 0,225$ cm $h = 1,05$ cm; $t = 25$ °C									
60	8,30	154	46,7	10,8	183	1103	615	252	983
61	9,17	163	49,4	11,5	193	1218	680	264	1038
62	12,2	188	56,9	13,2	223	1622	905	304	1193
63	16,4	207	62,7	14,6	245	2185	1220	353	1387
64	30,2	274	83,1	19,3	324	4025	2245	480	1875
65	20,1	250	75,7	17,6	296	2678	1490	392	1430

TABLA 9

CELDA II - electrodo n° 1 : d = 1,63 cm; h = 6,00 cm; t = 25 °C

exp. n°	Cu ⁺⁺ M	H ₂ SO ₄ M	D.10 ⁶ 2 ⁻¹ cm.seg	$\sqrt{.10^2}$ 2 ⁻¹ cm.seg	V cm.seg ⁻¹	I_L mA.cm ⁻²	k.10 ⁴ cm.seg ⁻¹	Sh	So	Re _h	Re _d	Re _h ^{1/3}	Re _d ^{1/3}
18	0,026	1,403	6,32	1,071	7,12	2,70	5,38	511	1695	4000	1086	760	3990
19	"	"	"	"	11,5	3,39	5,76	642	"	6450	1750	965	5070
20	"	"	"	"	14,6	3,74	7,45	708	"	8170	2220	1087	5580
21	"	"	"	"	17,7	3,92	7,81	742	"	9930	2700	1197	6300
22	"	"	"	"	23,6	4,56	9,09	862	"	13500	3670	1407	7350
33	0,0076	1,484	6,34	1,067	8,10	0,675	4,46	422	1632	4555	1240	805	1544
34	"	"	"	"	10,4	0,898	6,08	575	"	5790	1575	906	1740
35	"	"	"	"	14,3	1,07	7,22	683	"	8070	2196	1070	2052
36	"	"	"	"	16,6	1,17	7,92	748	"	8350	2542	1151	2210
37	"	"	"	"	19,8	1,31	8,91	843	"	11150	3090	1257	2440
59	0,1326	1,459	6,11	1,118	8,05	14,2	5,55	545	1829	4325	1090	804	1490
60	"	"	"	"	10,7	16,1	6,29	618	"	5750	1563	927	1784
61	"	"	"	"	14,5	18,1	7,10	697	"	7820	2127	1082	2080
62	"	"	"	"	19,1	20,3	7,95	782	"	10270	2792	1240	2380
63	"	"	"	"	21,9	21,5	8,39	824	"	11780	3203	1324	2550

TARLA 10

CELDA II - electrodo n° 2 : h = 3,00 cm; d = 1,63 cm; t = 25 °C

exp. n°	Cu ⁺⁺ M	H ₂ SO ₄ M	D. 10 ⁶ 2 cm.sec	V. 10 ² -2 cm.sec	I _L 10 ⁻² mA.cm	V -1 cmsec	k. 10 ⁴ -1 cm.sec	So	Sh	Re _h	Re _d	Re _h So ^{1/3}	Re _d So ^{1/3}
67	0,0746	1,450	6,22	1,093	9,37	6,87	6,57	1755	314	1884	1029	523	386
68	"	"	"	"	11,6	10,7	8,09	"	388	2935	1595	654	482
79	"	"	"	"	13,8	15,1	9,61	"	463	4145	2255	777	560
70	"	"	"	"	15,4	18,3	10,7	"	516	5030	2742	856	632
71	"	"	"	"	17,9	22,9	12,4	"	600	6280	3420	956	704
78	"	"	"	"	8,25	7,12	5,73	"	277	1954	1063	523	395
79	"	"	"	"	12,8	15,1	8,93	"	430	4145	2255	777	572
80	"	"	"	"	19,1	22,6	13,2	"	639	6200	3370	950	687
84	0,0279	1,480	6,32	1,072	3,45	7,12	6,41	1725	304	1993	1084	546	397
85	"	"	"	"	4,52	12,2	8,39	"	398	3427	1865	703	521
86	"	"	"	"	5,07	15,1	9,42	"	447	4230	2305	781	579
87	"	"	"	"	5,67	18,4	10,5	"	502	5140	2800	861	637
88	"	"	"	"	6,66	22,6	12,4	"	588	6325	3392	955	702
93	0,0110	1,460	6,34	1,067	1,42	7,12	6,67	1712	315	2000	1086	535	395
94	"	"	"	"	1,69	10,2	7,98	"	377	2880	1565	642	475
95	"	"	"	"	2,03	15,1	9,57	"	452	4245	2307	780	575
96	"	"	"	"	2,37	18,4	11,1	"	527	5160	2810	858	634
97	"	"	"	"	2,51	22,6	11,8	"	558	6350	2450	953	703

TABLA II.

CELDA II - electrodo n° 3 - h = 1,50 cm; d = 1,63 cm; t = 25 °C

exp. n°	Cu ⁺⁺ M	H ₂ SO ₄ M	D.10 ⁶ cm.seg ⁻¹	V.10 ² cm. seg ⁻¹	V cmseg ⁻¹	I _L mA.cm ⁻¹	k.10 ⁴ cmseg ⁻¹	Sc	Sh	Re _h	Re _d	Re _h ^{1/3}	Re _d ^{1/3}
119	0,1370	1,470	6,21	1,097	7,12	24,7	9,36	1718	226	973	1060	374	390
120	"	"	"	"	11,9	30,6	11,6	"	280	1625	1777	483	504
121	"	"	"	"	15,1	35,1	13,1	"	317	2067	2250	545	568
122	"	"	"	"	18,4	38,5	14,6	"	352	2510	2730	600	627
123	"	"	"	"	22,6	44,3	16,8	"	407	3090	3383	690	697
124	0,0177	1,470	6,33	1,068	7,12	2,67	7,82	1685	185	1000	1088	376	393
125	"	"	"	"	11,9	3,87	11,3	"	268	1670	1817	486	506
126	"	"	"	"	15,1	4,73	13,8	"	328	2122	2310	548	571
127	"	"	"	"	18,4	5,28	15,5	"	366	2578	2813	605	630
128	"	"	"	"	22,6	5,75	16,8	"	398	3172	3452	671	700
129	0,0551	1,460	6,25	1,083	7,12	9,47	8,91	1736	214	986	1073	378	394
130	"	"	"	"	11,9	12,0	11,3	"	271	1648	1795	488	500
131	"	"	"	"	15,1	14,3	13,5	"	323	2093	2280	551	575
132	"	"	"	"	18,4	16,5	15,6	"	373	2542	2770	607	633
133	"	"	"	"	22,6	19,2	18,0	"	432	3130	3410	672	702

TABLA 12

CELDA II - electrodo n° 4: h = 0,75 cm; d = 1,63 cm; t = 25 °C

exp. n°	Cu ⁺⁺ M	H ₂ SO ₄ M	D.10 ⁶ cm.sec ⁻¹	$\sqrt{\frac{1}{2} \cdot 10^2}$ cm.sec ⁻¹	V cmsec ⁻¹	$\frac{1}{L} \cdot 10^{-2}$ mAcM	k.10 ⁴ cm.sec ⁻¹	Sc	Sh	Re _h	Re _d	$\frac{1}{Re_h} Sc^{1/3}$	$\frac{1}{Re_d} Sc^{1/3}$
134	0,0436	1,450	6,27	1,080	7,12	8,90	10,6	1725	127	495	1086	267	393
135	"	"	"	"	12,5	13,2	15,7	"	187	870	1908	353	521
136	"	"	"	"	15,1	14,9	17,8	"	213	1051	2307	389	573
137	"	"	"	"	18,4	16,4	19,5	"	234	1280	2800	430	360
138	"	"	"	"	22,6	18,1	21,6	"	258	1570	3450	475	702
139	0,0860	1,450	6,20	1,095	7,12	19,9	12,0	1767	146	488	1080	268	394
140	"	"	"	"	12,6	28,6	17,2	"	208	865	1916	356	525
144	0,0222	1,420	6,32	1,070	7,12	4,02	9,42	1695	112	499	1088	266	393
145	"	"	"	"	12,5	6,45	15,1	"	179	876	1905	352	529
146	"	"	"	"	15,1	7,78	18,2	"	216	1060	2310	388	572
147	"	"	"	"	18,4	8,20	19,2	"	228	1290	2810	428	630
148	"	"	"	"	22,6	9,56	22,4	"	266	1585	3453	475	700

TABLA 13

CELDA II - experiencias con glicerina. Electrodo n°2:h = 3 cm; d = 1,63 cm;
 t = 25°C

exp. n°	Cu ⁺⁺ M	H ₂ SO ₄ M	Glic. M	D.10 ⁶ cm ² seg ⁻¹	1.10 ² cm ² seg ⁻¹	V cmseg ⁻¹	1.10 ⁴ cm ² seg ⁻¹	So	Sn	Re _h	Re _d	Re _h ² /3	Re _d ² /3	1/3
149	0,0183	1,460	2,84	3,21	2,5467	33,3	2,28	6,46	7940	604	2260	1228	950	700
150	"	"	"	"	"	52,6	2,82	7,98	"	746	3490	1900	1180	870
151	"	"	"	"	"	45,9	2,66	7,53	"	705	2875	1560	1070	788
152	"	"	"	"	"	60,0	3,25	9,20	"	860	4370	2380	1320	975
153	0,0180	1,480	6,15	1,26	7,2459	30,5	1,10	3,15	57500	751	917	497	1170	860
154	"	"	"	"	"	40,4	1,28	3,69	"	878	1209	726	1340	1040
155	"	"	"	"	"	52,9	1,59	4,58	"	1090	1870	907	1670	1162
156	"	"	"	"	"	64,6	1,95	5,62	"	1340	1474	1452	2000	1470

CAPITULO III

INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS

3.1. Corrientes límites y constantes cinéticas.

En los procesos electroquímicos, la intensidad de la corriente es una medida de la velocidad de la reacción, la que, en las condiciones experimentales presentes, es de primer orden con respecto a la concentración en la solución del ión que reacciona sobre el electrodo.

En el caso, que es el nuestro, en que la corriente de electrólisis es debida exclusivamente a la transferencia de materia, la expresión para la densidad de corriente, i , en amperes.cm^{-2} , es:

$$i = n.F.N_d \quad (3.1)$$

donde: n es el número de electrones intervinientes en la reacción electroquímica.

F la constante de Faraday, 96494 coulombs. eq.gr⁻¹

N_d es la velocidad de transporte de materia por unidad de área, en $\text{mol.cm}^{-2}.\text{seg}^{-1}$.

De acuerdo a la primer ley de difusión de Fick:

$$N_d = D \frac{\Delta C}{\Delta y} \quad (3.2)$$

donde: C es la diferencia de concentración del ión considerado, en mol.cm^{-3} .

y es la distancia perpendicular al electrodo, en cm.

O sea, la velocidad de transferencia de materia por unidad de área, es proporcional al gradiente de concentración en la dirección según la cual ocurre el transporte; la constante de proporcionalidad (D), es el coeficiente de difusión de la especie considerada, que se supone, por ahora, independiente de y . Sus unidades son $\text{cm}^2.\text{seg}^{-1}$.

Aceptando la hipótesis de Nernst, de que el gradiente de concentración en las cercanías del electrodo se establece

ce dentro de una película de espesor δ , llamada película efec
tiva o equivalente, y también "capa de difusión", y que este
gradiente es constante, o sea que la concentración varía li-
nealmente dentro de esta película, tenemos:

$$N_d = D \cdot \frac{\Delta C}{\delta} \quad (3.3)$$

donde: $\Delta C = C_s - C_e$, es la diferencia de concentraciones
entre el seno de la solución (C_s) y la superfi-
cie del electrodo (C_e).

Con ésto, la ecuación (3.1) queda:

$$i = n \cdot F \cdot D \cdot \frac{(C_s - C_e)}{\delta} \quad (3.4)$$

hacemos:

$$\frac{D}{\delta} = k$$

y queda: $i = k \cdot n \cdot F \cdot (C_s - C_e) \quad (3.5)$

Aquí, k es la constante de la reacción heterogénea, ex-
presada en $\text{cm} \cdot \text{seg}^{-1}$. Es una constante formal, ya que se han to-
mado concentraciones en lugar de actividades, y promedio, pues-
to que es el valor correspondiente al área total del electrodo.

A cada valor del potencial aplicado al sistema, queda
determinado un valor fijo de la densidad de corriente, alcanzán-
dose un estado estacionario, en el cual el gradiente de concen-
tración permanece constante con el tiempo. Es decir, que el pro-
ceso difusional suministra los iones necesarios para reemplazar
a los que han sido usados por la reacción electroquímica, a
igual velocidad con que son consumidos. A medida que crece el
potencial, aumenta la corriente, o sea, disminuye la concentra-
ción sobre el electrodo, ya que los demás términos son constan-
tes. Cuando la concentración sobre el electrodo es cero, se al-
canza un estado de corriente límite difusional, que queda expre-
sada así:

$$i_L = k \cdot n \cdot F \cdot C_s \quad (3.6)$$

De este modo, la determinación de corrientes lími-

tes posibilita el cálculo de las constantes cinéticas de la reacción controlada difusionalmente.

En este trabajo, las corrientes límites se determinaron a partir de las curvas corriente vs. potencial, tomando la parte plana de las mismas, o, en el caso en que ésta no fuera evidente, el punto de inflexión de la curva. Cuando fué necesario, se hicieron las correspondientes correcciones por corrientes residuales, especialmente en las reacciones catódicas, por la eventual presencia de oxígeno no eliminado totalmente del medio.

El error máximo en estas determinaciones fué del 4 %, fácilmente explicable teniendo en cuenta la heterogeneidad de las reacciones estudiadas.

Las densidades de corriente límites correspondientes, son el cociente entre la intensidad límite y el área geométrica del electrodo usado.

Las constantes cinéticas se calcularon haciendo uso de la ecuación (3.6), que da:

$$k = \frac{i_L}{n.F.C_S} \quad (3.7)$$

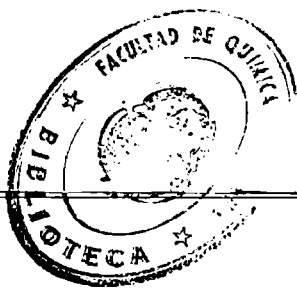
Los valores de las constantes así obtenidos, quedaban determinados a la temperatura a la que se halló la corriente límite correspondiente. Luego se corrigieron a 25 °C, como se verá en lo que sigue.

3.2. Dependencia de la constante cinética con la temperatura.

Se ha demostrado anteriormente en este laboratorio (4), para la reducción catódica del ión Cu^{++} , que esta dependencia está expresada por una ecuación del tipo de la de Arrhenius:

$$k_T = A. \exp.(-E_T/RT) \quad (3.8)$$

en la cual, k_T es la constante cinética a la temperatura absoluta T, A el factor pre-exponencial y E_T la energía de activación experimental del proceso.



Variación de k con la Temperatura
Experiencias anódicas

fig. 28

$\log b_{10^3}$

1.5

1.4

1.3

1.2

1.1

1.0

0.9

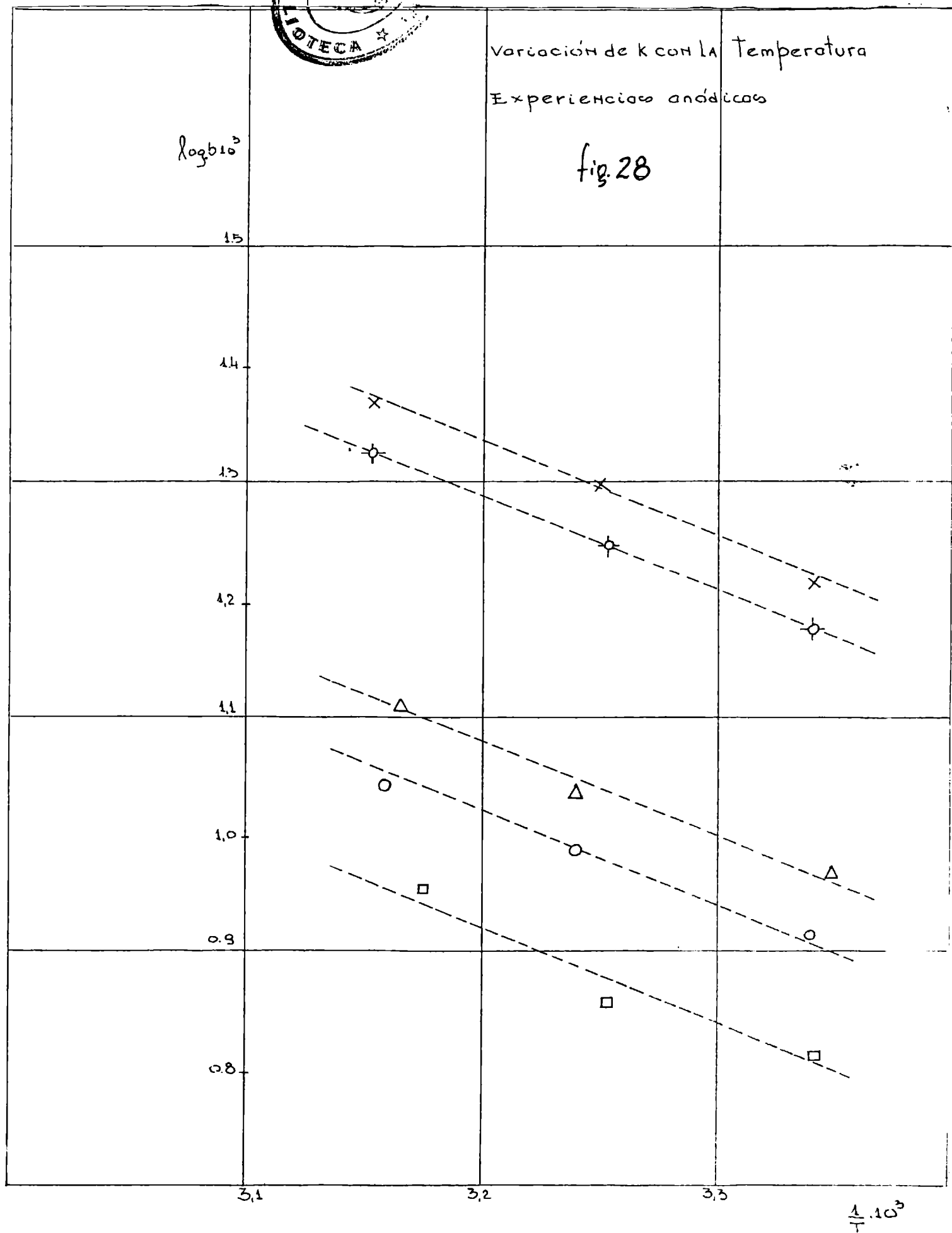
0.8

3.1

3.2

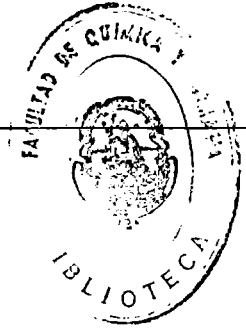
3.3

$\frac{1}{T} \cdot 10^3$



Variación de K con la
Temperatura
experiencias catódicas

f.29



$\log K \cdot 10^3$

1.3

1.2

1.1

1.0

0.9

0.8

3.1

3.2

3.3

$\frac{10^3}{T}$

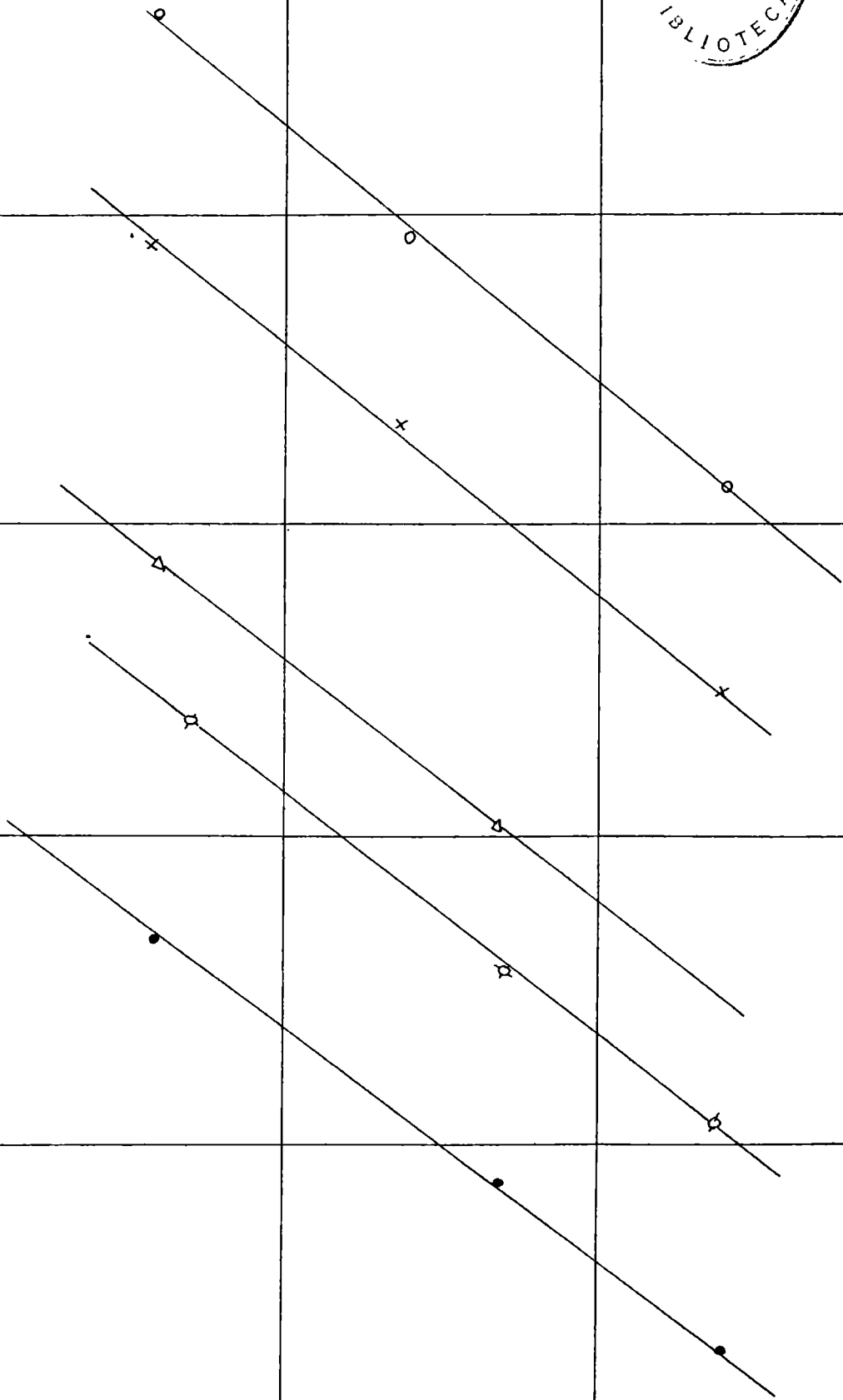


TABLA 14
variación de k con la temperatura
Celda I - experiencias anódicas.

exp. nº	V cmseg	t seg	T °K	$(T^{-1})10^3$	$k.10^3$ cmseg	$\log k.10^3$	h cm	símbolo gráfico
27	33,0	35,0	308,0	3,247	1,760	1,244	1,05	⊙
29	"	43,8	316,8	3,155	2,113	1,324	"	
47	"	25,8	298,8	3,342	1,490	1,173	"	
24	38,5	25,8	298,8	3,342	1,644	1,216	"	×
26	"	34,7	307,7	3,250	1,985	1,298	"	
30	"	44,0	317	3,153	2,325	1,366	"	
53	10,6	25,2	298,2	3,350	0,934	0,970	"	Δ
59	"	35,2	308,2	3,240	1,090	1,036	"	
63	"	43,1	316,1	3,165	1,290	1,110	"	
65	10,6	42,8	315,8	3,167	0,898	0,953	4,00	□
70	"	34,3	307,3	3,253	0,721	0,858	"	
71	"	26,0	299,0	3,342	0,654	0,816	"	
67	20,0	43,3	316,3	3,160	1,110	1,045	"	○
68	"	35,2	308,2	3,240	0,968	0,986	"	
73	"	26,2	299,2	3,340	0,815	0,911	"	
-	-	-	-	-	-	-	-	-
<u>experiencias catódicas</u>								
47	20,0	26,0	299,0	3,342	1,294	1,112	1,05	○
53	"	35,2	308,2	3,240	1,555	1,192	"	
58	"	43,5	316,2	3,160	1,842	1,265	"	
48	13,7	26,0	299,0	3,342	1,115	1,047	"	×
54	"	35,2	308,2	3,240	1,365	1,135	"	
57	"	42,8	315,8	3,167	1,554	1,191	"	
50	6,44	26,0	299,0	3,342	0,811	0,909	"	⊙
51	"	33,0	306,0	3,270	0,956	0,980	"	
55	"	42,2	315,2	3,170	1,087	1,036	"	
59	20,0	43,3	316,3	3,160	1,224	1,088	4,00	Δ
64	"	34,5	307,5	3,270	1,008	1,004	"	
61	10,6	42,8	315,8	3,167	0,924	0,966	"	●
62	"	34,3	307,3	3,270	0,777	0,890	"	
67	"	26,0	299,0	3,342	0,683	0,834	"	

De aquí, representando el logaritmo de la constante cinética en función de la inversa de la temperatura absoluta, se obtiene una línea recta, cuya pendiente posibilita el cálculo de la energía de activación experimental.

Una relación de este tipo se ha encontrado también para el presente caso, con el sistema ferro-ferricianuro, tal como lo evidencian las figuras 28 y 29. De ellas se determinaron los calores experimentales de activación para la reducción catódica del ión ferricianuro: 3400 ± 200 cal.mol, y la oxidación anódica del ferrocianuro: 3700 ± 200 cal mol.

Estos datos, junto con el correspondiente al de la electrodeposición de cobre, determinado en el caso de ambas celdas (3.850 ± 200 cal mol), se utilizaron para calcular las densidades de corriente límite y las constantes cinéticas a 25 °C, temperatura a la cual se refieren los cálculos siguientes.

3.3. La aplicación del análisis dimensional.

Se ha mencionado por numerosos autores (13) la gran utilidad de éste método, en cuanto simplifica en grado sumo el estudio de la correlación entre las muchas variables puestas en juego en sistemas heterogéneos.

En la transferencia de materia relacionada con procesos electroquímicos se ha hecho uso de él (14) (15), y es el método utilizado en el presente trabajo para el análisis de los resultados obtenidos, con el fin de encontrar la ecuación experimental que los interprete.

Los grupos adimensionales que vinculan las variables de los sistemas estudiados son:

$$\begin{aligned} \text{número de Reynolds: } Re &= \frac{V \cdot X}{\nu} \\ \text{número de Schmidt: } Sc &= \frac{\nu}{D} \\ \text{número de Sherwood: } Sh &= \frac{k \cdot X}{D} \end{aligned}$$

donde: V es la velocidad de flujo, en $\text{cm} \cdot \text{seg}^{-1}$
 X es la distancia característica, en cm

ν es la viscosidad cinemática de la solución, el cociente entre la viscosidad y la densidad, en $\text{cm}^2.\text{seg}^{-1}$
 k es la constante cinética, en $\text{cm}.\text{seg}^{-1}$ (promedio para toda la superficie)
 D es el coeficiente de difusión del ión reaccionante, en la solución, en $\text{cm}^2.\text{seg}^{-1}$.

Todos se calcularon a 25°C .

En el cálculo del número de Reynolds se utilizaron dos distancias características: la altura del electrodo, h , y el diámetro equivalente, d , definido como el diámetro correspondiente a la sección anular calculada como se indica en la ecuación (2.3).

Ambas son igualmente lógicas, ya que la segunda es el modo usual de expresión del número de Reynolds que se considera para definir el flujo en un tubo, y la primera toma en consideración la longitud que recorre el fluido, sobre la cual se efectúa la transferencia de materia.

En el cálculo del número de Sherwood, también conocido como número de Nusselt para transferencia de materia (Nu), se utilizó sólo la altura del electrodo como distancia característica, ya que es la que define el área sobre la cual ocurre el fenómeno electroquímico.

El significado de estos grupos es el siguiente:

El número de Reynolds relaciona las fuerzas que tienden a desplazar el fluido, con las fuerzas viscosas, que tienden a frenarlo; de aquí, este número es el que fija el estado de movimiento del sistema.

El número de Schmidt relaciona las propiedades físicoquímicas que determinan la transferencia de momento por efectos viscosos, debidos a un gradiente de velocidad, y la transferencia de materia por difusión, debida a un gradiente de concentración.

El número de Sherwood involucra la constante de transferencia de materia, y, en última instancia, es la relación entre la distancia característica y el espesor de la película efectiva de difusión, ya que:

$$Sh = \frac{k \cdot X}{D}$$

y, a su vez,

$$k = \frac{D}{\delta}$$

de donde:

$$Sh = \frac{K}{\delta}$$

La ecuación que relaciona los grupos entre sí, es del tipo:

$$Sh = K \cdot Re^a \cdot Sc^b \quad (3.9)$$

donde K, a y b, son constantes numéricas determinadas experimentalmente.

3.4. La constante cinética y la velocidad de flujo.

Se encontró que la constante cinética era una función lineal de la raíz cuadrada de la velocidad media de flujo, calculada según la ecuación (2.2).

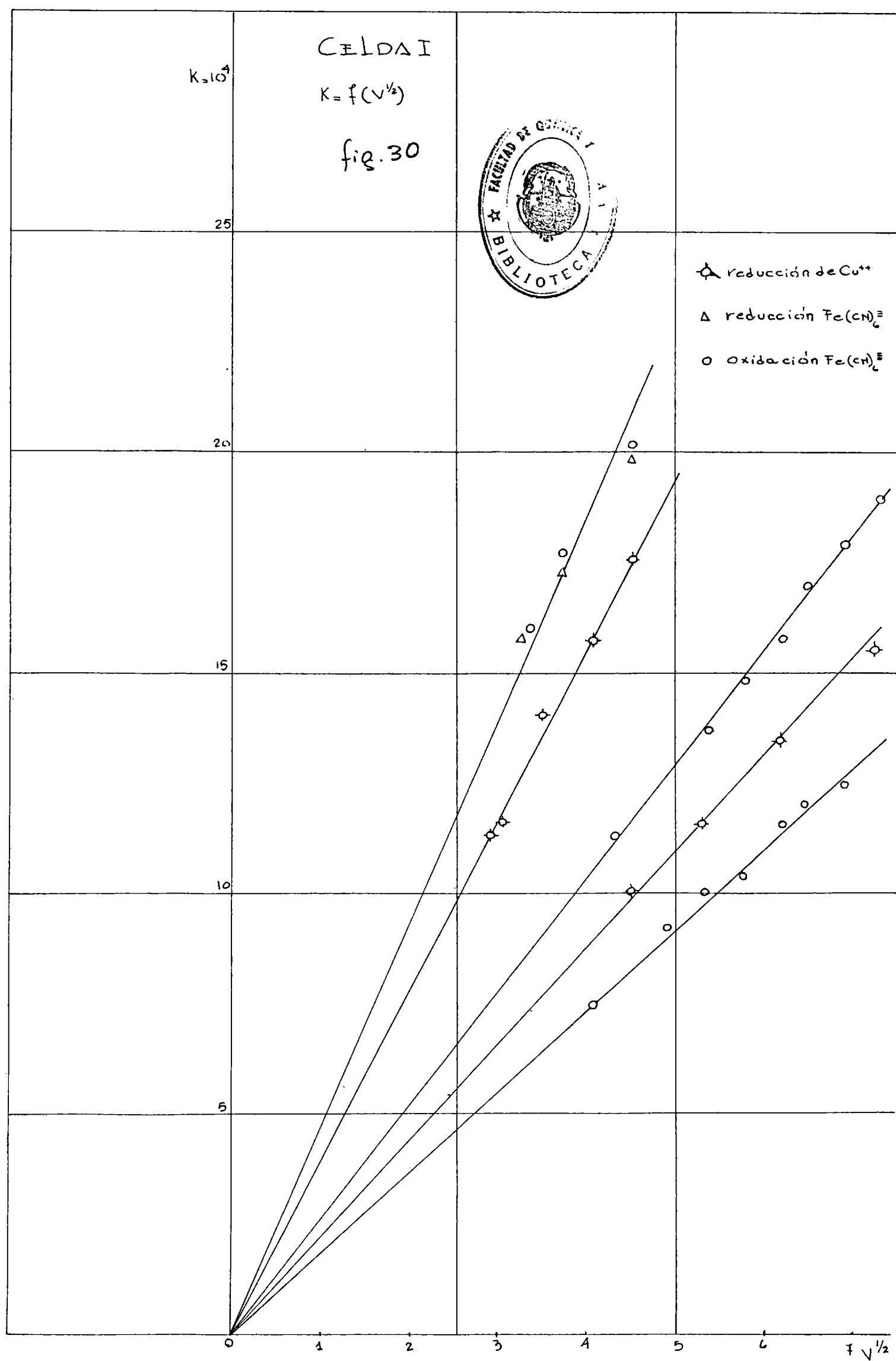
Las figuras 30 y 31 muestran esta relación, obtenida para ambos tipos de celda.

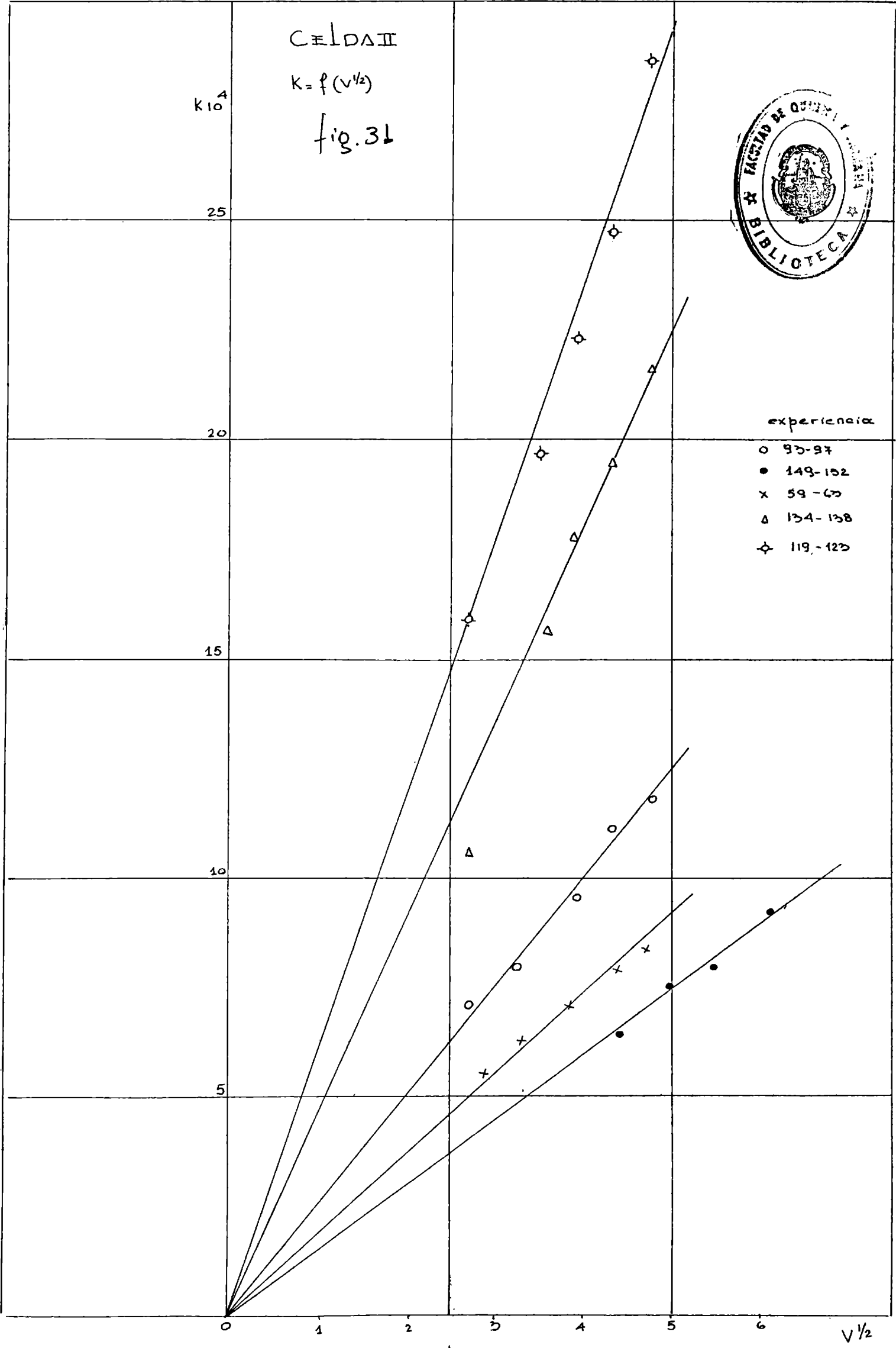
De ahí, el exponente a, que afecta al número de Reynolds en la ecuación (3.9), es 0,50.

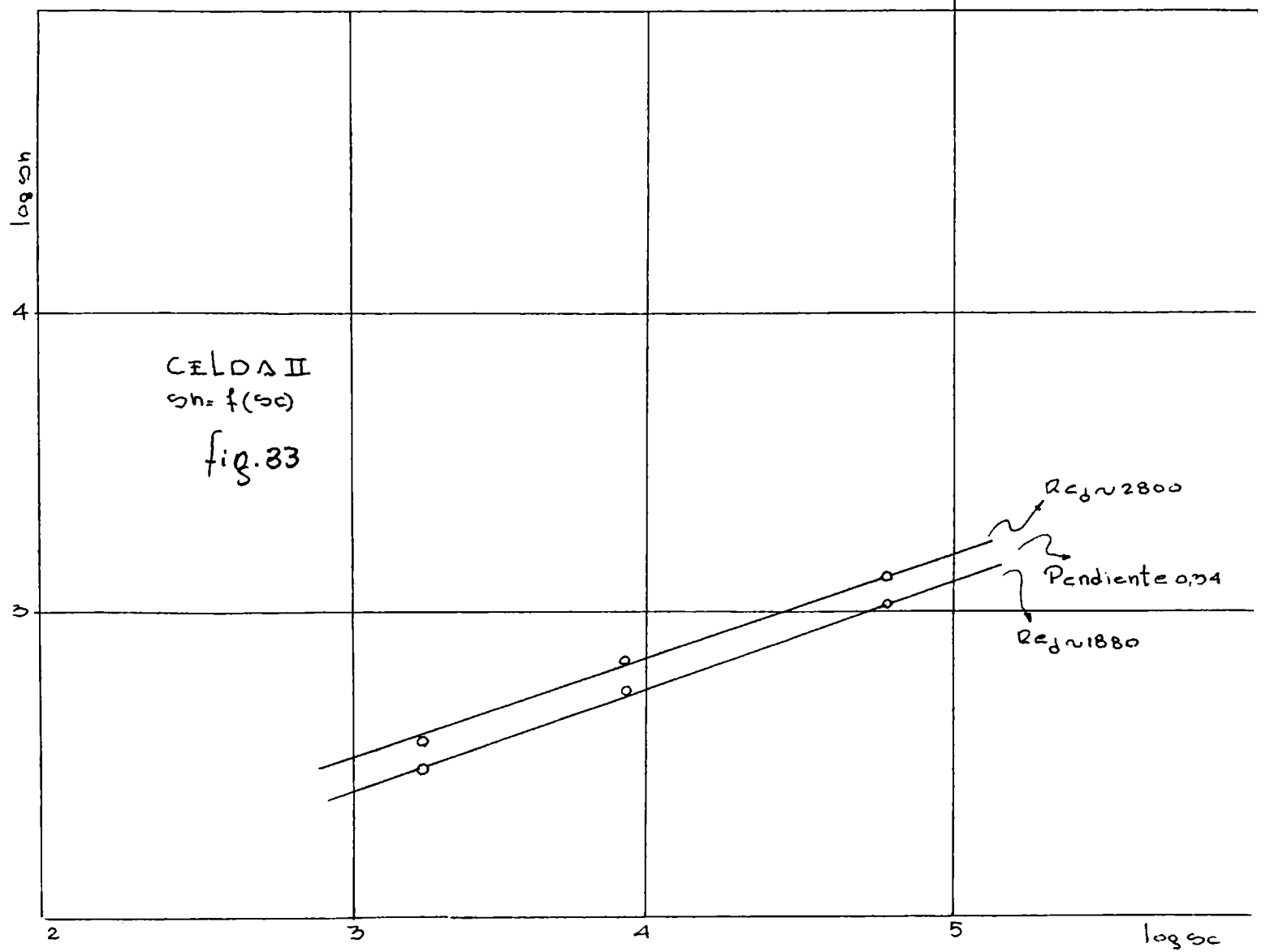
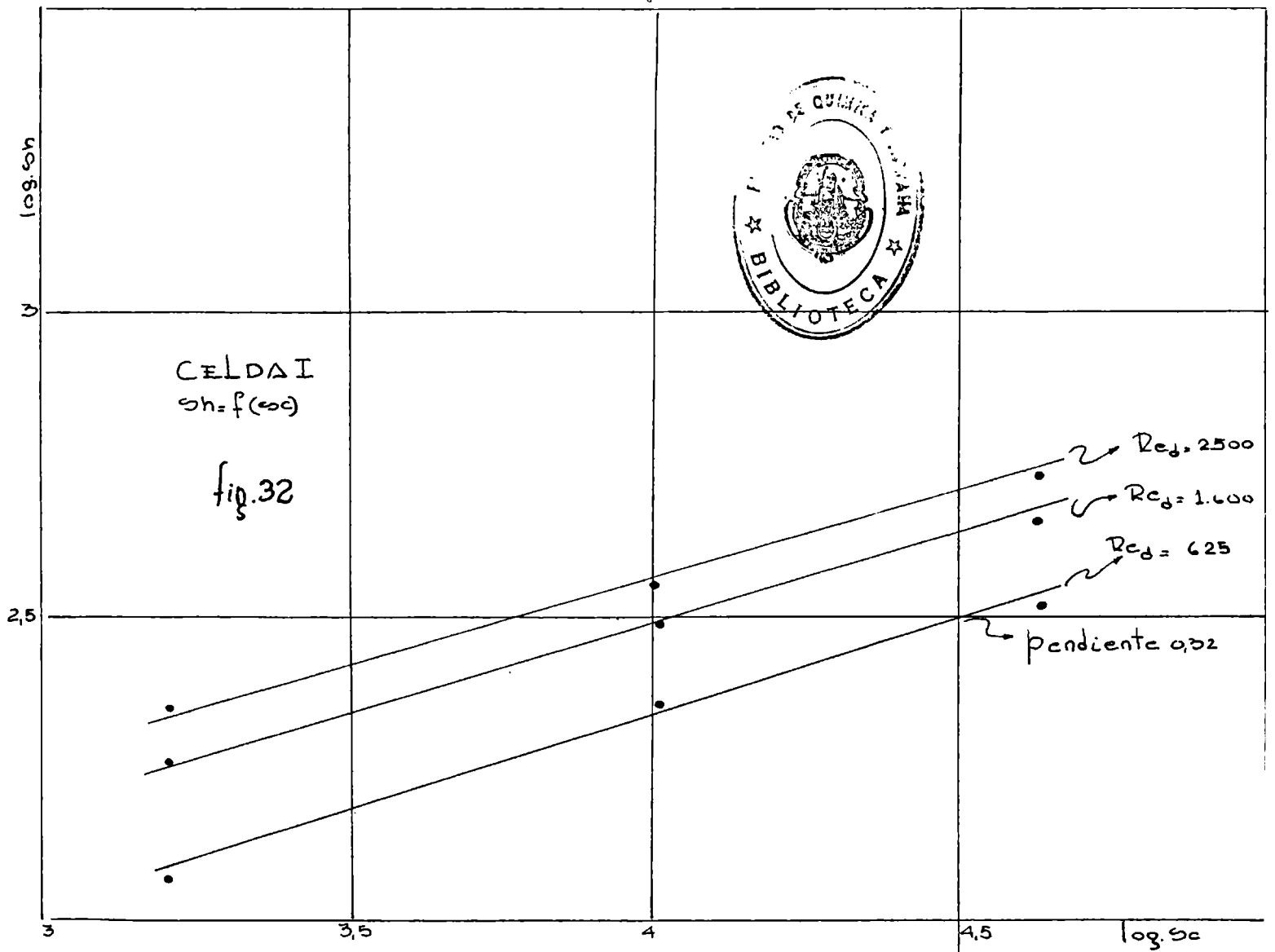
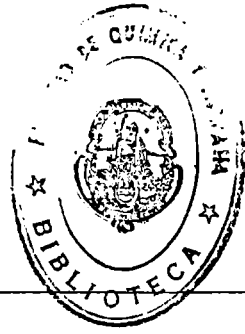
3.5. La relación entre el número de Sherwood y el de Schmidt.

Para obtener el exponente b de la ecuación (3.9), se hizo uso de los resultados obtenidos con las soluciones ácidas de sulfato de cobre adicionadas de glicerina, que, según lo dicho en el párrafo 2.4, permitió variar el número de Schmidt desde aproximadamente 1.700 hasta 42.000 (en la celda I) y 57.000 en la celda II.

Se representaron los logaritmos de los números de Sherwood y Schmidt, correspondientes a una misma celda, a Reynolds constantes, obteniéndose rectas cuyas pendientes eran de 0,33 en ambos casos. Figuras 32 y 33







3.6. Correlación general.

Con los datos anteriores, la ecuación (3.9), queda, para ambas celdas:

$$Sh = K. Re^{\frac{1}{2}}. Sc^{1/3} \quad (3.10)$$

Como se dijo antes, en nuestro trabajo se consideraron dos definiciones para el número de Reynolds: una tomando como distancia característica al diámetro equivalente, d , y la segunda considerando como tal a la altura del electrodo, h . Esto nos da dos Reynolds distintos, a los que identificamos como Re_d y Re_h , respectivamente.

Con ellos, se obtuvieron las correlaciones generales para ambas celdas, como se indica a continuación:

Celda I:

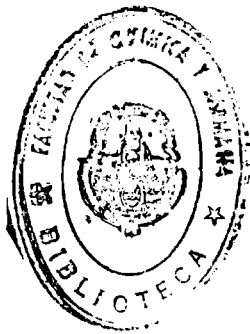
La representación del número de Sherwood versus el producto del número de Reynolds, definido con el diámetro equivalente, por el número de Schmidt, ambos elevados a sus respectivos exponentes, rindió una serie de rectas, una para cada altura de electrodo, que convergen en el origen de coordenadas y cuyas pendientes crecen con la altura del electrodo (fig. 34). De ellas se tomaron valores del número de Sherwood a productos Reynolds por Schmidt constantes, que representados en un gráfico doble logarítmico en función de las alturas de los electrodos (fig. 35), nos dió la función que liga a ambos, y que es:

$$Sh = f(h)^{\frac{2}{3}}$$

Luego, se hace necesario agregar un tercer término adimensional en la expresión (3.10) para esta celda, que se expresa como el cociente entre la altura del electrodo y el diámetro equivalente, quedando la expresión definitiva del modo siguiente:

$$Sh = 0,525. Re_h^{\frac{1}{2}}. Sc^{1/3}. \left(\frac{h}{d}\right)^{\frac{2}{3}} \quad (3.11)$$

Representando el Sh en función del segundo término de esta expresión, los puntos se ordenaron, en promedio, sobre una línea recta, cuya pendiente es la constante numérica que figura en la ecuación (3.11). En el gráfico correspon-



○ oxidación Cu^{++}
◊ reducción $Fe(CN)_6^{3-}$
● oxidación $Fe(CN)_6^{3-}$

CFLDAI

fig. 34

Sh

1000

500

0

100

200

300

400

500

600

700

800

900

1000

1100

1200

1300

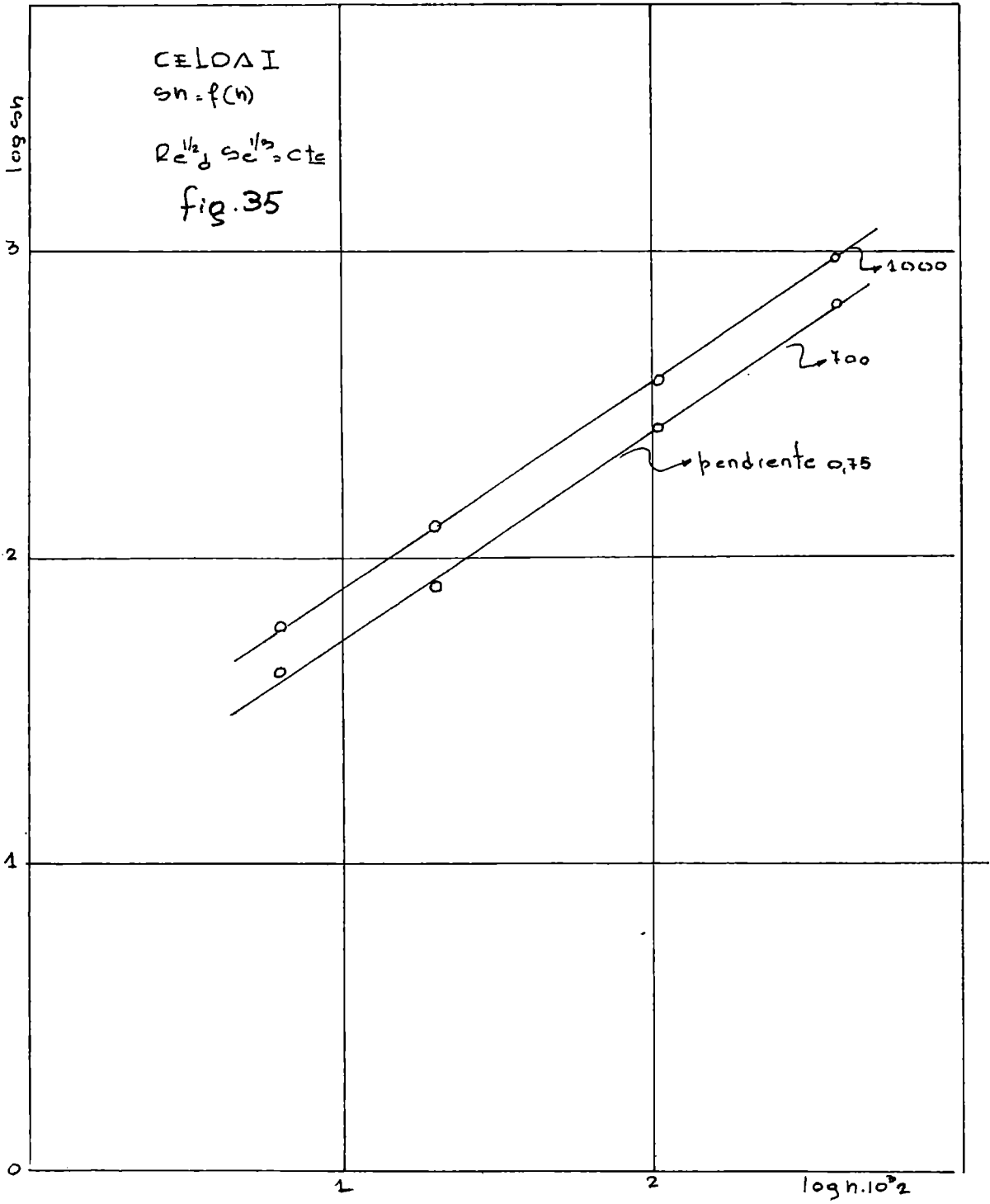
1400

1500

1600

1700

2000 Sc 1/2



diente (fig. 36), se representó, asimismo, la curva que une mejor los puntos; se ve que, dentro de un cierto error, la diferencia con la recta no es muy grande.

Posteriormente, se representó esta función, pero definiendo el Reynolds con el radio hidráulico correspondiente a nuestro sistema anular (16), definido de la siguiente manera:

$$r_h = \frac{(r_e^2 - r_i^2)}{2(r_e + r_i)} \quad (3.12)$$

donde r_e y r_i son los radios externo e interno, respectivamente.

Se obtuvo, como era de esperar, una recta cuya expresión es la siguiente (fig. 37):

$$Sh = 0,16 \cdot Re_{r_h}^{\frac{1}{2}} \cdot Sc^{\frac{1}{3}} \cdot \left(\frac{h}{r_h}\right)^{\frac{3}{4}} \quad (3.13)$$

En cuanto a la correlación con el número de Reynolds definido con la altura del electrodo, se vé de la ec. (3.11), por una simple reordenación de términos, que la función que lo liga con el Sherwood (que en ambos casos es el mismo) debe ser la siguiente:

$$Sh = 0,525 \cdot Re_h^{\frac{1}{2}} \cdot Sc^{\frac{1}{3}} \left(\frac{h}{d}\right)^{\frac{1}{4}} \quad (3.14)$$

CELDA II:

En ésta, la representación del número de Sherwood versus el producto Reynolds.Schmidt dió una recta (fig. 38), cuya ecuación concuerda satisfactoriamente con la que es posible deducir en base a consideraciones teóricas. (En el capítulo siguiente se hace la discusión correspondiente). Esta ecuación es la siguiente:

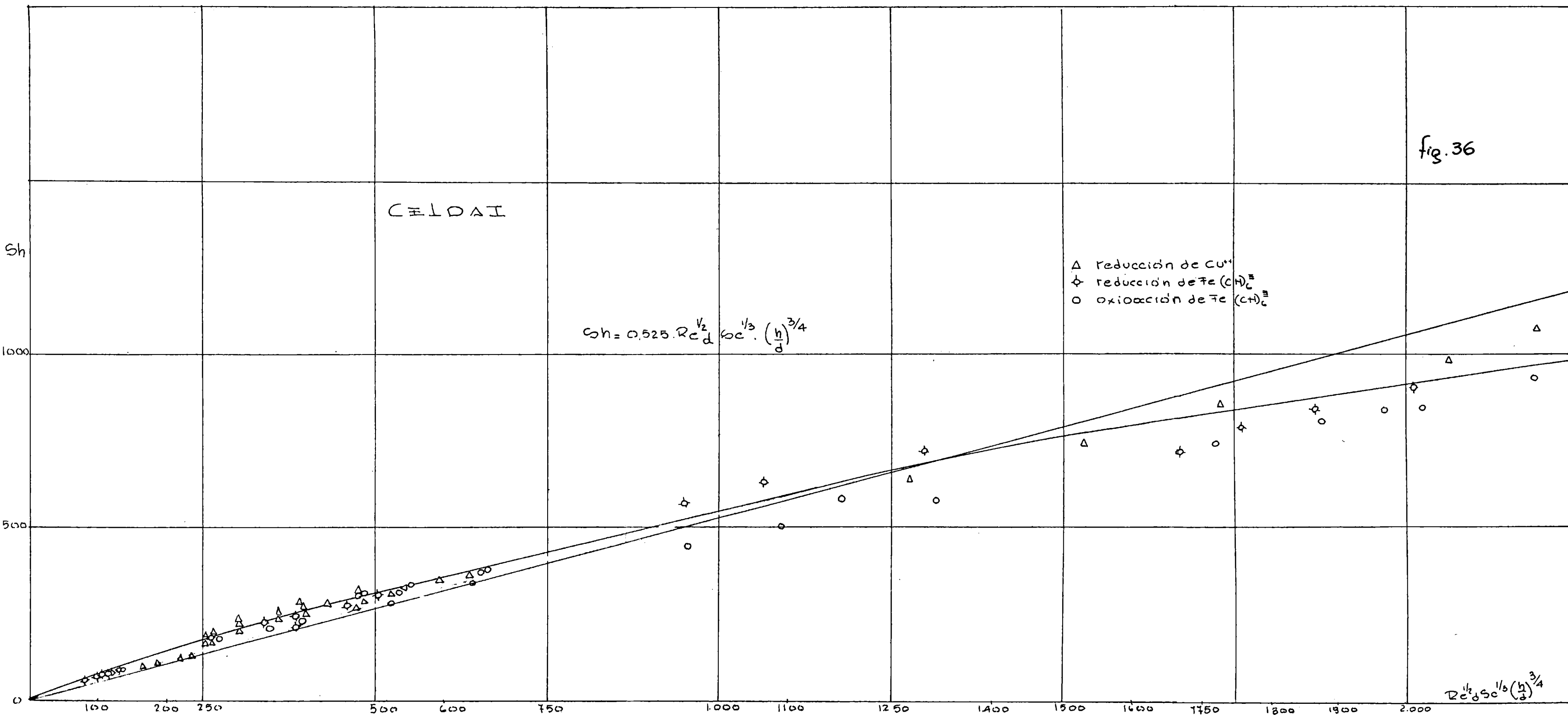
$$Sh = 0,647 \cdot Re_h^{\frac{1}{2}} \cdot Sc^{\frac{1}{3}} \quad (3.15)$$

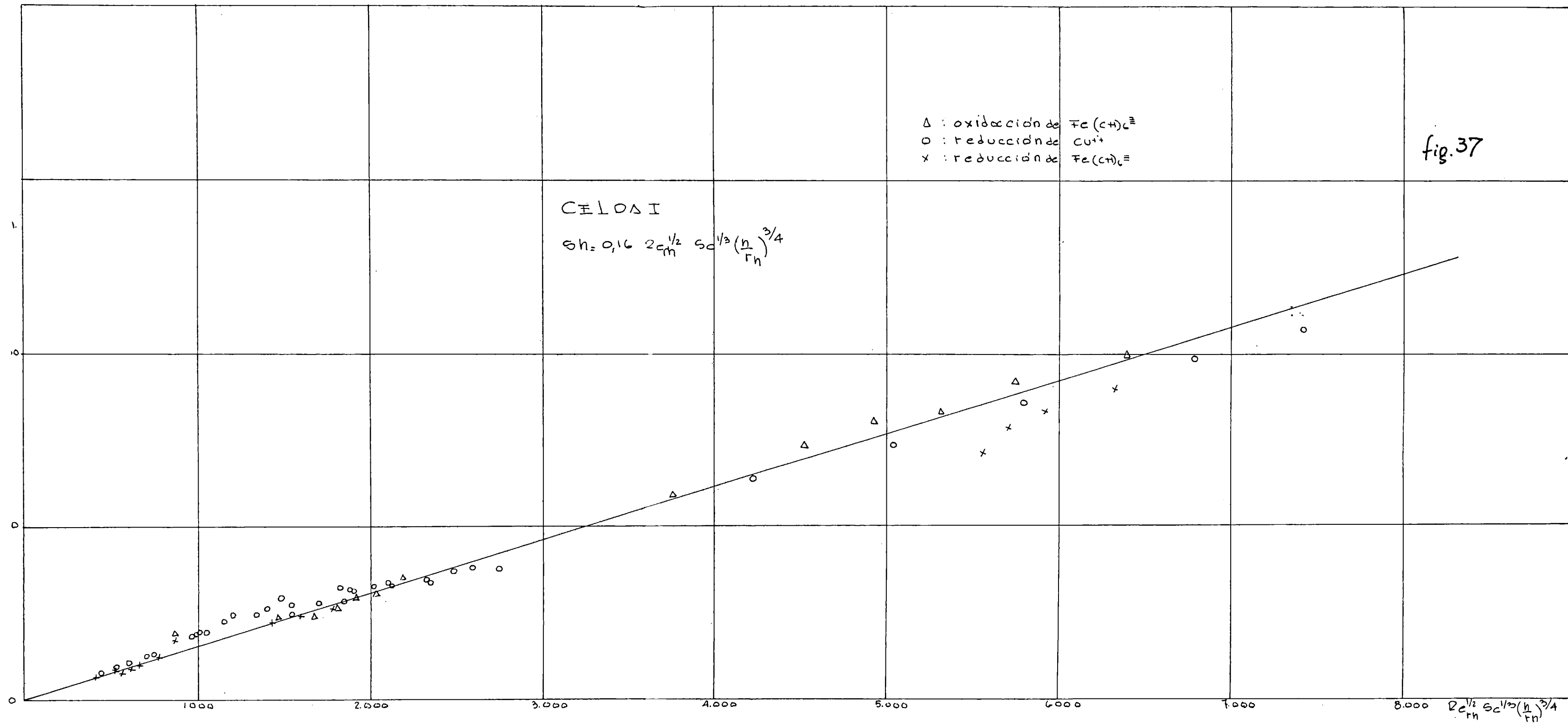
En cuanto a la representación del Sherwood en función del Reynolds definida con el diámetro equivalente, al igual que la otra celda, dió una serie de rectas con pendiente creciente con la altura del electrodo (fig. 39), quedando en definitiva una expresión del tipo:

$$Sh = K \cdot Re_d^{\frac{1}{2}} \cdot Sc^{\frac{1}{3}} \cdot \left(\frac{h}{d}\right)$$

que frente a la (3.15) no tiene mayor valor, por ser más complicada y no tener justificación teórica.

fig. 36





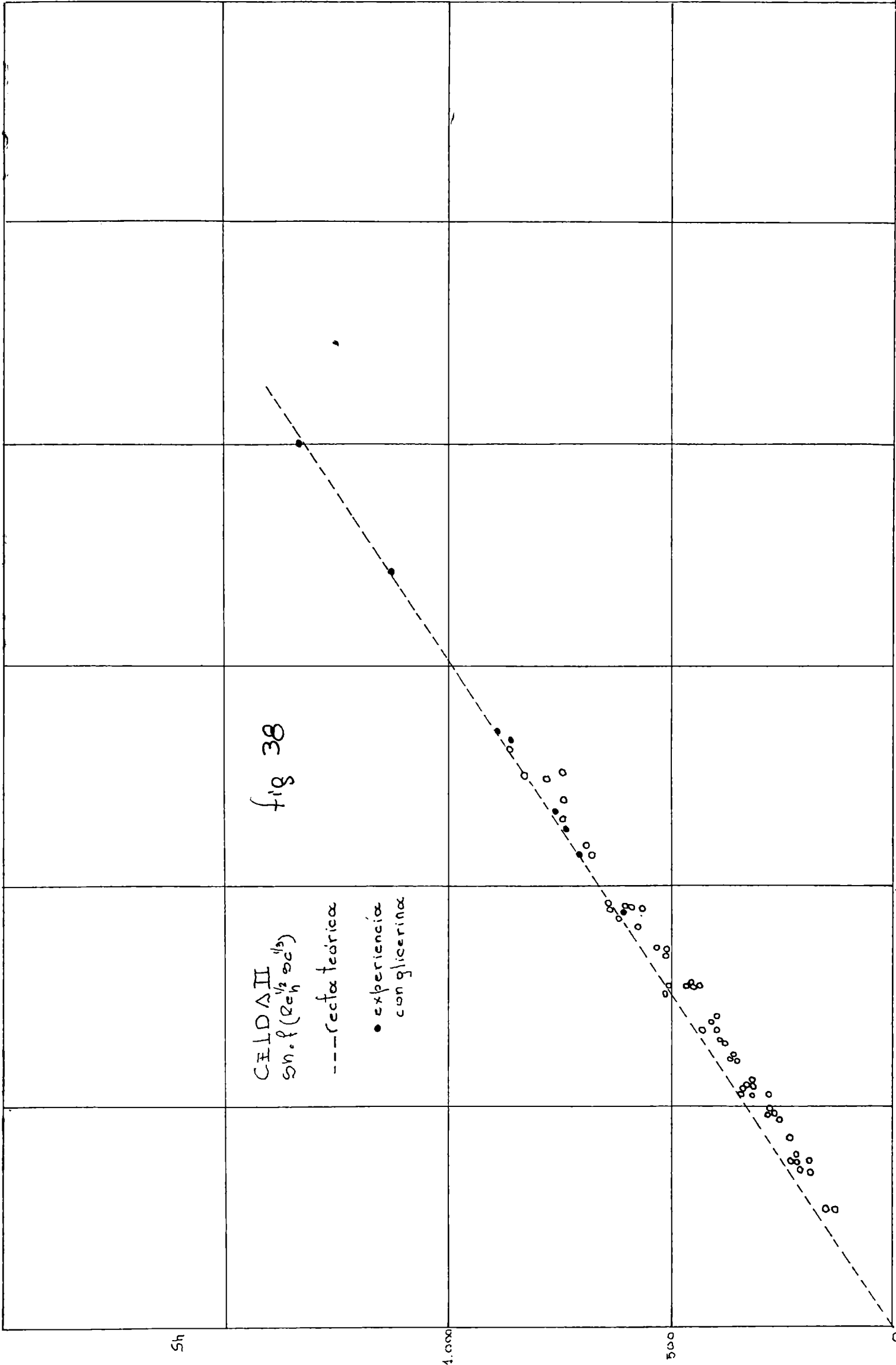
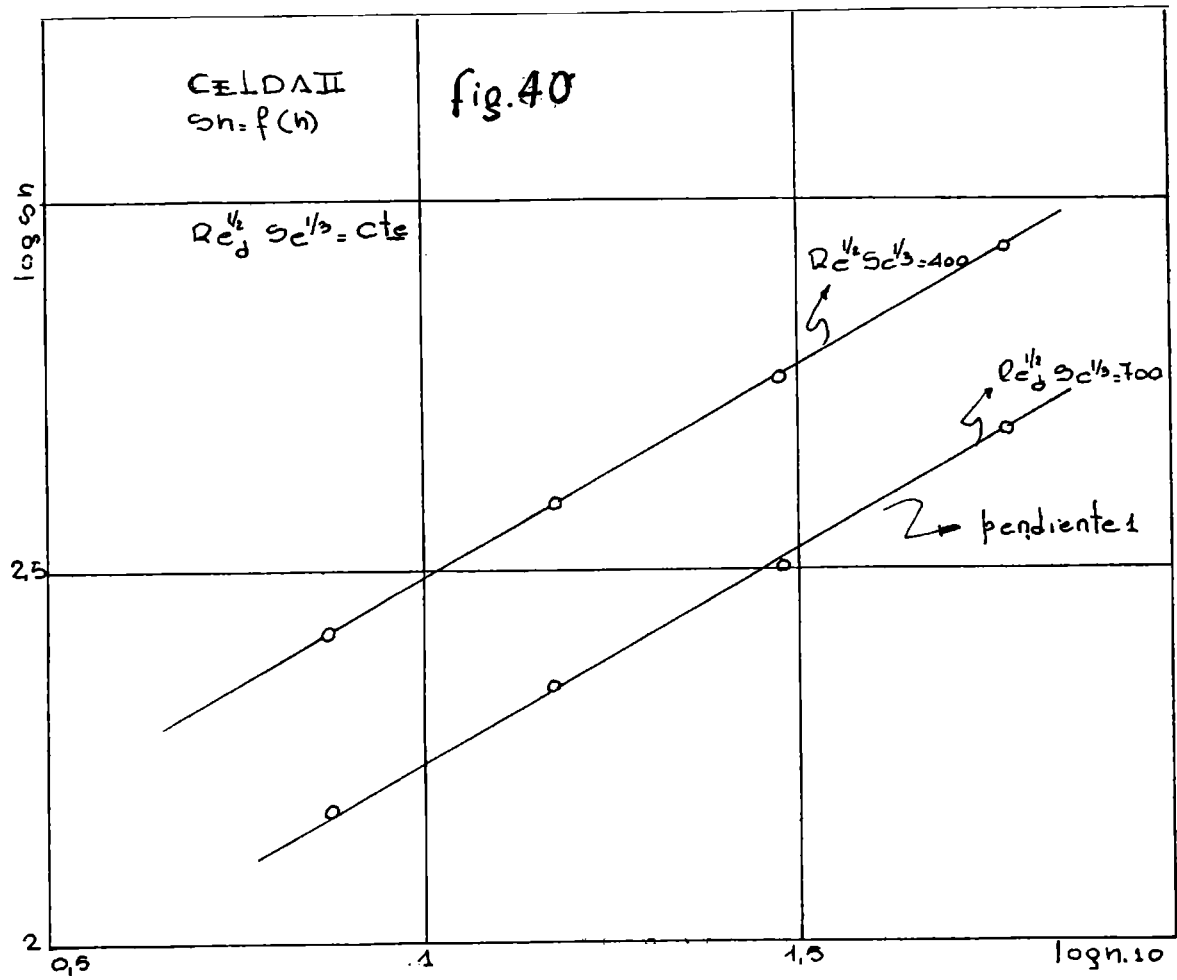
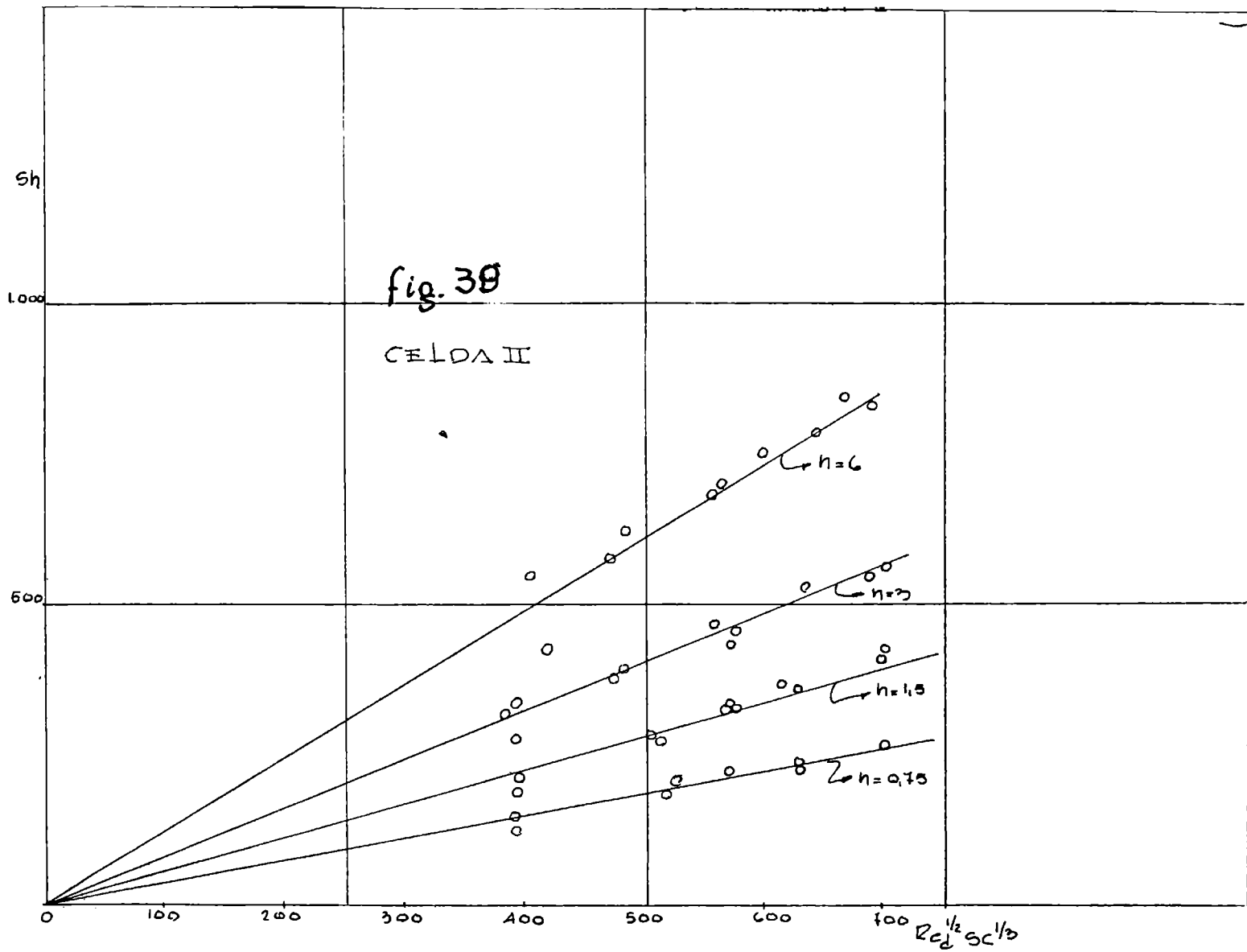


fig 38



3.7. Las propiedades físicoquímicas en la película de difusión

Una elaboración más fina de los datos, requiere tomar en consideración que la composición del electrolito no es constante en toda la celda, ya que se establece una capa de difusión sobre el electrodo de trabajo. De este modo, hay dos fenómenos que modifican la solución en esa zona:

- a) cuando se alcanza la corriente límite, la concentración del ión reaccionante allí, es cero.
- b) la corriente se transporta por el electrolito soporte, añadido en exceso, que, como llega al electrodo y no reacciona, va aumentando su concentración en las cercanías del mismo. Cuando se alcanza el estado estacionario, se establece un equilibrio entre la cantidad de electrolito soporte que llega a la zona del electrodo por migración, y la que lo deja por difusión y convección; de este modo, el exceso de electrolito inerte es constante.

El exceso de electrolito soporte, ΔC_1 , está relacionado con la corriente límite, del modo general ya visto anteriormente:

$$i_L \cdot t_1 = k_1 \cdot n \cdot F \cdot \Delta C_1 \quad (3.16)$$

donde t_1 es el número de transporte del ión correspondiente. Los demás términos tienen su significado usual.

La constante cinética k_1 , se calcula a partir de la ecuación (3.10), ya que ésta debe valer para todas las especies difundientes en la celda.

Por ejemplo, en el caso de la celda I:

$$\begin{aligned} Sh_1 &= K \cdot Re^{\frac{1}{2}} \cdot Sc_1^{1/3} \\ Sh_2 &= K \cdot Re^{\frac{1}{2}} \cdot Sc_2^{1/3} \end{aligned}$$

donde el subíndice 2, indica al ión que reacciona en el electrodo. El número de Reynolds se ha indicado en forma general, porque, en este caso, su definición no tiene influencia sobre el resultado final.

Entonces:

$$\frac{k_2 \cdot D_1}{k_1 \cdot D_2} = \frac{D_1^{1/3}}{D_2^{1/3}}$$

De aquí:

$$k_1 = k_2 \cdot \frac{D_1^{2/3}}{D_2^{2/3}} \quad (3.17)$$

Para la celda II, resulta una expresión igual.

Luego, introduciendo en (3.17) el valor de k_2 dado por la ecuación (3.6), y despejando ΔC_1 de la (3.16), queda:

$$\Delta C_1 = t_1 \frac{D_2^{2/3}}{D_1^{2/3}} \cdot C_2 \quad (3.18)$$

donde C_2 es la concentración del ión reaccionante en el seno de la solución. Esta expresión es común para ambas celdas.

De este modo, se calcularon los valores de ΔC_1 que figuran en las tablas 2,3 y 8. Los valores de los números de transporte y coeficientes de difusión necesarios, se tomaron de la literatura (17).

Se ve que la variación en la concentración del electrolito soporte en la película de difusión, no alcanza a introducir modificaciones superiores a los límites del error experimental, por lo que su influencia no se tuvo en cuenta.

3.8. Las expresiones para k , i_L y \mathcal{S} .

De las ecuaciones (3.14) y (3.15), se obtienen las ecuaciones explícitas:

Celda I

$$k = 0,525 \cdot v^{\frac{1}{2}} \cdot d^{-\frac{1}{2}} h^{-\frac{1}{2}} D^{2/3} \cdot \gamma^{-1/6} \quad (3.19)$$

$$i_L = 0,525 \cdot n \cdot F \cdot C_s \cdot v^{\frac{1}{2}} \cdot D^{2/3} \cdot d^{-\frac{1}{2}} h^{-\frac{1}{2}} \gamma^{-1/6} \quad (3.20)$$

$$\mathcal{S} = 0,190 \cdot h^{\frac{1}{2}} \cdot d^{\frac{1}{2}} \cdot v^{-\frac{1}{2}} \cdot D^{1/3} \cdot \gamma^{1/6} \quad (3.21)$$

Celda II

$$k = 0,647 \cdot h^{-\frac{1}{2}} \cdot v^{\frac{1}{2}} \cdot D^{2/3} \cdot \gamma^{-1/6} \quad (3.22)$$

$$i_L = 0,647 \cdot n \cdot F \cdot C_s \cdot h^{-\frac{1}{2}} \cdot v^{\frac{1}{2}} \cdot D^{2/3} \cdot \gamma^{-1/6} \quad (3.23)$$

$$\mathcal{S} = 1,56 \cdot h^{\frac{1}{2}} \cdot v^{-\frac{1}{2}} \cdot D^{1/3} \cdot \gamma^{1/6} \quad (3.24)$$

En las figuras 41 y 42, se ha representado \mathcal{S} , en función de h , con valores experimentales y calculados con las (3.21) y (3.23).

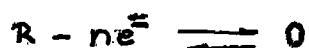
3.9. Coefficientes de difusión promedio.

En los cálculos relativos al sistema ferro-ferricianuro, se ha hecho uso, no de los coeficientes de difusión individuales de cada ión, sino del promedio de ambos. La razón es la siguiente:

En el estado estacionario de corriente límite, debe cumplirse que:

$$D_O \frac{dC_O}{dx} + D_R \frac{dC_R}{dx} = 0 \quad (3.25)$$

sobre el electrodo. Aquí, los subíndices O y R, indican oxidante y reductor, que toman parte en una reacción del tipo:



La expresión (3.25), indica que, en el estado estacionario, los flujos de oxidante y reductor, deben ser iguales y de signo opuesto (18).

En nuestro caso, suponiendo una reacción anódica, el gradiente de concentración del reductor (ferrocianuro) será:

$$\frac{dC_R}{dx} = \frac{C_{Rs} - C_{Re}}{\Delta x} \quad (3.26)$$

donde C_{Rs} y C_{Re} , indican concentración de reductor en el seno de la solución y sobre el electrodo, respectivamente.

En las condiciones mencionadas antes, la concentración del reductor sobre el electrodo es nula, y queda:

$$\frac{dC_R}{dx} = - \frac{C_{Rs}}{\Delta x} \quad (3.27)$$

Para el oxidante (ferricianuro), se tiene:

$$- \frac{dC_O}{dx} = \frac{C_{Os} + dC_R - C_{Os}}{\Delta x} \quad (3.28)$$

ya que sobre el electrodo hay un aumento de la concentración del oxidante, debido a su formación por la reacción del reductor.

De esto, se ve que ambos gradientes son iguales; luego, de (3.25) el coeficiente de difusión tiene que ser común para ambos. En este caso, se tomó el promedio, al que se indica por $D_{prom.}$

3.10. Cálculo de errores.

De la ecuación general (3.10), deducimos:

$$\frac{Sh}{Sh} = \frac{1}{2} \frac{Re}{Re} + \frac{1}{3} \frac{Sc}{Sc} \quad (3.29)$$

que nos da la forma en que influyen los respectivos errores parciales en el total.

De acuerdo a lo dicho antes, el error en la determinación de la corriente límite era del 4 %, y en las velocidades, del 7 %. En la determinación de las concentraciones, el error máximo es del 0,5 %; en la viscosidad y en las distancias, no excede del 0,1 %. El que presenta mayor error es el coeficiente de difusión, al que se le puede asignar un 5 %.

De aquí, la influencia de los errores parciales será:

del Sherwood: 9,5 %

del Reynolds: 3,5

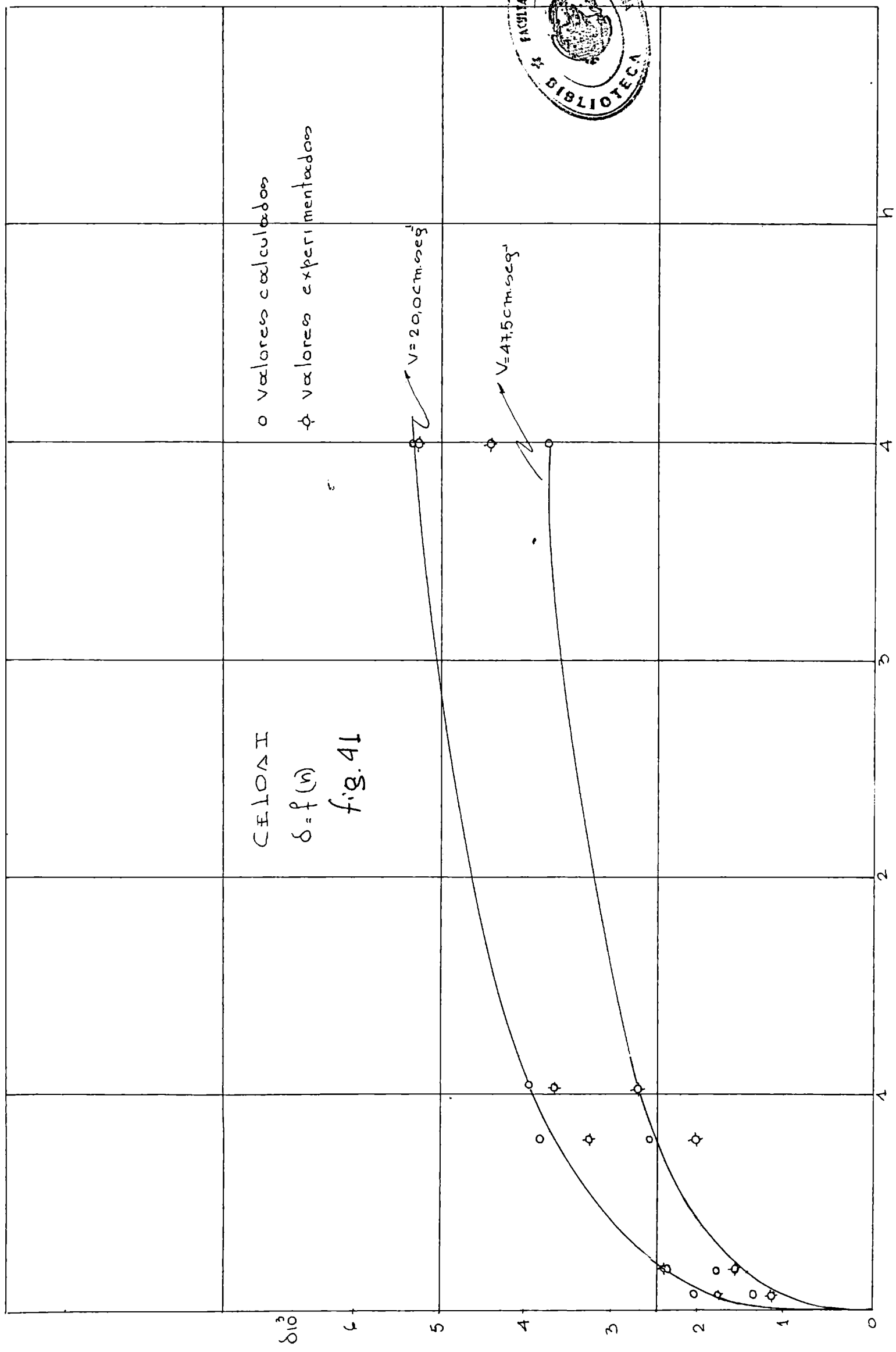
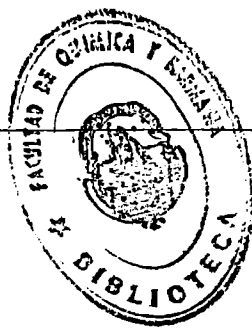
del Schmidt: 1,7

del total: 14,7 %

Esto explica la dispersión de los puntos observada en los gráficos de las correlaciones generales de las celdas.

En razón del orden de error mostrado, todos los cálculos se realizaron con regla de cálculo.

Conviene aclarar, que si bien el error de la correlación general, que involucra sistemas distintos, es relativamente alto, la determinación de las constantes cinéticas para cada proceso en particular, puede hacerse con un error del 4 % y aún menor, con un posible ajuste de las condiciones de trabajo.-





CELULO II
 $\delta = f(h)$
fig. 42

o valores calculados
x valores experimentales

$V = 15.1 \text{ cm} \cdot \text{seg}^{-1}$

$V = 21.6 \text{ cm} \cdot \text{seg}^{-1}$

h.

8

6

4

2

0

5

10

δ_{10}

CAPITULO IV

DISCUSION

4.1. La ecuación de la celda II.

La ecuación (3.15), que expresa la velocidad de transferencia para la celda II, se puede obtener teóricamente, resolviendo la ecuación diferencial general para la transferencia de materia, en forma análoga a lo hecho por Eckert (19) para transferencia de calor sobre una lámina horizontal, sobre la cual se desplaza el fluido paralelamente a ella, o sea en una dirección normal a la de la transferencia.

El planteo para la lámina horizontal plana, se puede extender a nuestra celda cilíndrica vertical, si se cumplen las siguientes condiciones: a) que el radio de curvatura del electrodo sea muy grande con respecto al espesor de la zona en la cual tiene lugar el proceso difusional, y b) que la transferencia de materia por convección natural sea despreciable frente al efecto de la convección forzada.

Para encontrar teóricamente una ecuación que reúna las variables de nuestro sistema, comenzaremos por las ecuaciones más generales del problema. Sobre nuestros electrodos, ocurren simultáneamente dos clases de fenómenos: la transferencia de materia, que controla la reacción electroquímica, y la transferencia de momento que es consecuencia de las fuerzas viscosas.

El segundo fenómeno afecta directamente al primero, como puede verse en las dos ecuaciones matemáticas que los representan.

Estas ecuaciones son:

La ecuación general de transferencia de materia,

$$\frac{d}{dx} \int_0^L (C_s - C_e) u \cdot dy = D \frac{dC}{dy} \quad (4.1)$$

donde: x es la dirección de movimiento del fluido, y corresponde a distancias tomadas sobre el electrodo.

y es la dirección según la cual ocurre la transferencia, normal a la anterior.

C_a es la concentración del ión reaccionante en el seno de la solución.

C_e la concentración del mismo sobre el electrodo.

u la velocidad del fluido.

L el valor de y dentro del cual ocurre el proceso difusional.

D el coeficiente de difusión de la especie reaccionante.

El término de la derecha expresa la velocidad de transferencia de materia por unidad de área del electrodo.

Y la ecuación general de transferencia de momento:

$$\frac{d}{dx} \int_0^{L'} u (u_s - u) dy = \gamma \left(\frac{du}{dy} \right)_{y=0} \quad (4.2)$$

donde: u_s es la velocidad en el seno de la corriente fluida.

L' es la distancia dentro de la cual ocurre el gradiente de velocidad.

Ambas ecuaciones se han escrito en coordenadas cartesianas teniendo en cuenta la condición a) señalada antes, y considerando que en la dirección z no hay fenómenos de transferencia.

Para resolver las ecuaciones anteriores, es necesario conocer las funciones de distribución de velocidad y concentración sobre el electrodo, cuando se alcanza el estado estacionario.

La solución del problema se realiza siguiendo el tratamiento matemático de von Karman y Polhausen (20), aplicado por Levich al estudio del electrodo de disco rotatorio. En el caso más general, es necesario admitir la existencia de sendas películas límites de velocidad y de concentración. A la primera, la denominamos "película límite hidrodinámica" y constituye el límite superior de integración de la ecuación de transferencia de momento. A la segunda, la denominaremos "película límite difusional", y corresponde al límite

superior de integración de la ecuación general de transferencia de materia. Las indicamos con δ_h y δ_d , respectivamente. Estas películas son distintas una de otra.

El tratamiento que sigue, vinculado a la existencia de ambas películas, es aplicable cuando sobre el electrodo se ha alcanzado un estado estacionario, lo cual significa el establecimiento de una corriente límite y un potencial uniforme sobre la superficie del electrodo.

De lo anterior, resulta claro que para obtener la solución de la ecuación de transferencia de materia, es menester obtener previamente una solución para la de transferencia de momento, por lo que comenzaremos con ella.

a) La ecuación de transferencia de momento.

La solución de ésta, permite obtener una expresión para la película límite hidrodinámica. Es necesario comenzar suponiendo una función de distribución de velocidad. De acuerdo a lo que se conoce, la distribución de velocidad de las partículas de un fluido que se desplaza paralelo a una superficie plana, tiene la forma de una parábola cúbica, con el eje paralelo a dicha superficie; la ecuación que vincula la velocidad con la distancia perpendicular a la pared es:

$$u = A.y + C.y^3 \quad (4.3)$$

Esta ecuación debe satisfacer las siguientes condiciones: sobre la superficie del electrodo, la velocidad debe ser nula, y a la distancia δ_h , adquiere un valor u_s , que es el valor medio de la velocidad de las partículas en el seno de la corriente; esto es:

$$\begin{aligned} y = 0 & \quad u = 0 \\ y = \delta_h & \quad u = u_s, \quad \frac{du}{dy} = \text{constante} \end{aligned}$$

Con ello, la ecuación de distribución de la velocidad, que define el perfil hidrodinámico sobre el electrodo, queda:

$$\frac{u}{u_s} = \frac{3}{2} \frac{y}{\delta_h} - \frac{1}{2} \left(\frac{y}{\delta_h} \right)^3 \quad (4.4)$$

Con ésto, podemos integrar (4.2); la integral de la izquierda da:

$$\int_0^h u (u_s - u) dy = \frac{39}{280} u_s^2 \delta_h \quad (4.5)$$

y el miembro de la derecha:

$$\gamma \left(\frac{du}{dy} \right)_{y=0} = \frac{3}{2} \gamma \frac{u_s}{\delta_h} \quad (4.6)$$

Derivando (4.5) con respecto a x e igualando con (4.6), resulta la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{39}{280} u_s^2 \frac{d\delta_h}{dx} = \frac{3}{2} \gamma \frac{u_s}{\delta_h} \quad (4.7)$$

Separando variables e integrando, se obtiene el valor de la película límite hidrodinámica en función de magnitudes físicas medibles:

$$\delta_h = 4,64 \sqrt{\frac{\gamma x}{u_s}} \quad (4.8)$$

b) La ecuación de transferencia de materia.

Ahora, estamos en condiciones de integrar la (4.1).

En la capa de difusión, en la cual ocurren los gradientes de concentración, existe también una distribución de partículas desde la superficie del electrodo hasta δ_d , a la cual se expresa por medio de una ecuación de la forma de (4.3). Esta ecuación es:

$$c_s - c = c_s \left[1 - \frac{3}{2} \frac{y}{\delta_d} + \frac{1}{2} \left(\frac{y}{\delta_d} \right)^3 \right] \quad (4.9)$$

y cumple con la condición de que la variación de la concentración con el espesor, sobre la pared del electrodo, es constante:

$$\left(\frac{dc}{dy} \right)_{y=0} = \text{constante} \quad \frac{d^2c}{dy^2} = 0 \quad (4.10)$$

Considerando ahora los perfiles de velocidad y concentración dados por (4.4) y (4.9), resulta:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} \int_0^{\delta_d} \left[c_s \left(1 - \frac{3}{2} \frac{y}{\delta_d} + \frac{1}{2} \left(\frac{y}{\delta_d} \right)^3 \right) \right] \left[u_s \left(\frac{3}{2} \frac{y}{\delta_h} - \frac{1}{2} \left(\frac{y}{\delta_h} \right)^3 \right) \right] dy \\ = D \left(\frac{dc}{dy} \right)_{y=0} \end{aligned} \quad (4.11)$$

La integración se extiende sólo hasta $y = \delta_h$, puesto que pa-

ra y $> \delta_d$, la integral se anula.

La solución de la ecuación (4.11), hecha por Eckert, (19) para el correspondiente problema de transferencia de calor, da:

$$\frac{\delta_d}{\delta_h} = 0,976 \sqrt[3]{\frac{D}{\nu}} \sqrt[3]{\left[1 - \frac{x_0}{x}\right]^{\frac{3}{2}}} \quad (4.12)$$

donde x_0 es la distancia que separa el origen del perfil hidrodinámico del perfil de difusión.

Si ambos perfiles se inician en el mismo punto, entonces la (4.12) se reduce a :

$$\frac{\delta_d}{\delta_h} = 0,976 \cdot \sqrt[3]{\frac{D}{\nu}} \quad (4.13)$$

En la integración de la (4.11), se supone que la relación entre el espesor de los dos perfiles (hidrodinámico a difusional), es mayor que la unidad. Esta suposición ha sido confirmada por Ibl recientemente (27), quien ha podido establecer, realizando mediciones de ambos espesores por el método interferométrico de "schlieren", que la relación entre δ_d y δ_h es:

$$\delta_h \approx 10 \delta_d \quad (4.14)$$

Ahora, si se reemplaza en (4.13) δ_h por su expresión según (4.8), se obtiene:

$$\delta_d = 4,53 \sqrt{\frac{\nu x}{u_s}} \sqrt[3]{\frac{D}{\nu}} \quad (4.15)$$

Diferenciando (4.9), y teniendo en cuenta la ley de Fick, se puede expresar inmediatamente la densidad de corriente límite:

$$i_L = \frac{3}{2} n.F.D. \frac{C_s}{\delta_d} (1 - t) \quad (4.16)$$

donde t es el número de transporte del ión reaccionante, que en el caso, que es el nuestro de exceso de electrolito soporte, puede despreciarse frente a la unidad.

E, introduciendo (4.15), tenemos:

$$i_L = \frac{3.n.F.D.C_s}{2.4,53} \sqrt{\frac{u}{\nu x}} \sqrt[3]{\frac{\nu}{D}} \quad (4.17)$$

Considerando ahora las definiciones de los números - adimensionales, resulta:

$$\frac{x \cdot i_L}{n \cdot FDC_s} = Sh = 0,331 \sqrt[3]{Sc} \sqrt{Re_x} \quad (4.18)$$

Esta expresión, es una relación de la forma encontrada experimentalmente, pero sus términos representan magnitudes locales de los números de Sherwood y Reynolds para la altura x . Si se busca la expresión general promedio para la altura \bar{h} del electrodo, se puede aplicar el cálculo de Eckert (19):

$$\bar{h} = \frac{1}{x} \int_0^x h \cdot dx = \frac{C}{x} \int_0^x \frac{dx}{\sqrt{x}} = \frac{C}{x} 2\sqrt{x} = 2h \quad (4.19)$$

En donde en C están encerrados todos los valores que no dependen de x .

Por lo tanto, la densidad de corriente límite promedio, será el doble de la definida localmente, por lo que la expresión (4.18), extendida en promedio a toda la superficie, resulta:

$$Sh = 0,662 \cdot Re^{\frac{1}{2}} \cdot Sc^{1/3} \quad (4.20)$$

Esta expresión coincide con la obtenida para la celda II, en (3.15). El apartamiento observado con los datos experimentales es, en promedio, del 2 %. En el gráfico correspondiente, (fig. 3B), puede observarse que la recta que une mejor los puntos experimentales corre paralela a la teórica, hecho que puede considerarse debido a un error constante en las velocidades, cosa que puede admitirse perfectamente.

En la ecuación (4.20), se encierran todas las expresiones experimentales señaladas en el párrafo 3.8 para esta celda.

En este caso, entonces, se prevé que la constante cinética para la transferencia de materia depende de la raíz cuadrada de la velocidad de movimiento del electrolito y de la altura del electrodo, y de la raíz cúbica de la relación entre la viscosidad cinemática del líquido y el coeficiente de difusión de la especie que difunde.

El hecho de que se cumple tan aproximadamente la ecuación (4.20), significa también que las películas límite difusional e hidrodinámica, se forman en el mismo sitio, lo cual es razonable si se tiene en cuenta la existencia de algún desnivel muy pequeño en el interior de la celda, resultante del armado de la misma.

4.2. La ecuación de la celda I.

Los datos experimentales se han ordenado convenientemente considerando una definición arbitraria del número de Reynolds, tal como se indica en las ecuaciones (3.11), (3.13) y (3.14).

En primer lugar, resulta de interés establecer una comparación directa entre las ecuaciones de las celdas I y II. De las ecuaciones (3.14) y (3.15) vemos:

$$\text{Celda I : } Sh = 0,525 \cdot Re_h^{\frac{1}{2}} \cdot Sc^{\frac{1}{3}} \cdot \left(\frac{h}{d}\right)^{\frac{1}{4}} \quad (3.14)$$

$$\text{Celda II: } Sh = 0,647 \cdot Re_h^{\frac{1}{2}} \cdot Sc^{\frac{1}{3}}$$

Vemos que en ambas celdas, el movimiento del líquido corresponde a la existencia de un flujo laminar, dado por el exponente al que se halla elevada la velocidad del fluido. En el caso de haber flujo turbulento, ese exponente tendería a la unidad, como ha sido hallado en otros tipos de celdas (4).

Por otra parte, los exponentes del Reynolds y el Schmidt, son los mismos hallados por Levich para el electrodo de disco rotatorio, en el cual se origina sobre el electrodo un flujo laminar, y se tiene un espesor constante de la película difusional.

Para hallar una explicación aproximada a la ecuación (3.14), se pueden hacer varias consideraciones acerca de las funciones de distribución para la celda y, en base a ellas, proceder a resolver las ecuaciones diferenciales para transferencia de momento y de materia, con las condiciones límites impuestas por la geometría utilizada.

Es lógico esperar que la celda I presente diferencias, en su correlación general, con la II, ya que la situación en ambas es distinta, por tratarse de un sistema anular en la primera y tubular en la segunda.

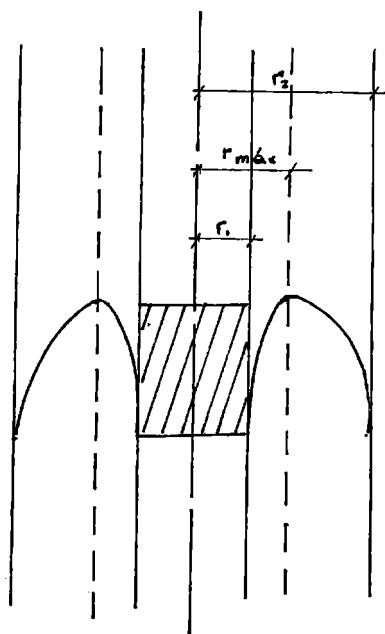
Ello se manifestará, primeramente, en los diferentes perfiles de velocidad que les corresponden a los líquidos en movimiento en las respectivas celdas.

En la celda II, la ubicación del electrodo central ocurre con una relación de diámetros muy distinta de la unidad, en consecuencia el tratamiento del perfil sobre el electrodo en estudio puede asimilarse al de un tubo simple, y, teniendo en cuenta que el espesor de la capa de transferencia es mucho menor que el radio de curvatura del tubo, se justifica extender allí las condiciones que prevalecen en un electrodo plano, sobre el cual pasa el líquido en movimiento.

En la celda I, el perfil completo de velocidad estará representado por la ecuación siguiente (30):

$$u = u_s \frac{1}{r_2^2 - r_1^2 - 2r_{\text{máx}}^2} \left[\frac{r_2^2 - r_1^2}{2} - r_{\text{máx}}^2 \ln \frac{r}{r_1} \right] \quad (4.21)$$

el significado de los términos se aclara en la figura.



El radio máximo ($r_{\text{máx}}$) está definido por:

$$r_{\text{máx}} = \sqrt{\frac{r_2^2 - r_1^2}{2 \ln \frac{r_2}{r_1}}} \quad (4.22)$$

y corresponde, desde el punto de vista hidrodinámico, a un radio en el cual la variación de la velocidad con respecto al radio es cero, o sea el anillo de radio $r_{\text{máx}}$ en el cual no hay variación de momento.

La ecuación (4.21) muestra que la velocidad varía según la superficie del espacio anular que se considere.

Una posibilidad más simple, resultará entonces cuando se supone que nuestro electrodo en la celda se encuentra ubicado en una región en la cual todavía no se ha alcanzado la intersección de las parábolas que describen la distribución de velocidad para las superficies del anillo.

Siendo así, es correcto admitir para la superficie interior, una distribución parabólica de orden inferior al tercero, que fué el utilizado anteriormente para el electrodo tubular. Esto significaría que el radio máximo se alcanza en el anillo por la intersección de dos parábolas, una de tercer grado, correspondiente al electrodo de radio mayor, y otra de menor grado, correspondiente al electrodo de radio menor.

Otra posibilidad, es la de imaginar una relación lineal entre la velocidad y la distancia perpendicular al electrodo, e igual distribución para la concentración para el perfil interior, y proceder a la integración de las ecuaciones de transferencia de momento y de materia.

Cualquiera de estos pasos, conduce siempre a ecuaciones finales de la forma:

$$Sh = K. Re^{\frac{1}{2}}. Sc^{1/3}. h$$

Es decir, que esencialmente no modifican la ecuación. El efecto del empleo de funciones de distribución distintas, conduce a factores numéricos diferentes en la ecuación general. El término f , tiene en cuenta la posibilidad de que las películas hidrodinámicas y difusional no se originen en el mismo sitio, y puede, según los casos, expresarse en función de relaciones de distancias, como nuevos términos adimensionales.

Por lo tanto, la ecuación de la celda I es comparable a la de la celda II, y la existencia de una constante diferente y de un nuevo término adimensional formado por una relación de distancias, es consecuencia de una distribución que no está perfectamente definida, y de la posibilidad de que las dos películas límites se originen en lugares distintos.

4.3. El coeficiente de temperatura.

La constante cinética sigue la ecuación de Arrhenius en su dependencia con la temperatura. A partir de la representación gráfica del logaritmo de k en función de la inversa de la temperatura absoluta, se han obtenido las energías de activación experimental para el proceso de transferencia:

Celda II : deposición de Cu	:	$E_T = 3.850 \text{ cal.mol}^{-1}$
Celda I : " "	:	$E_T = 3.850 \text{ "}$
" : reducción ferricianuro	:	$E_T = 3.400 \text{ "}$
" : oxidación ferrocianuro	:	$E_T = 3.700 \text{ "}$

Como hecho interesante, se ve que para el mismo sistema, la energía de activación es igual para ambas celdas.

Los valores de los distintos sistemas muestran una energía de activación relativamente baja, como es de esperar para un proceso controlado por difusión.

En primer lugar, es fácil de explicar que en las dos celdas el mismo sistema tenga igual energía de activación. En efecto, si consideramos las ecuaciones de las constantes cinéticas respectivas, se tiene:

$$\text{Celda I : } k_I = 0,525.D^{2/3}.v^{1/6}.h^{-1/2} \cdot \gamma^{-1/6} \quad (4.23)$$

$$\text{Celda II: } k_{II} = 0,662.D^{2/3}.v^{1/6}.h^{-1/2} \cdot \gamma^{-1/6} \quad (4.24)$$

Si estas expresiones se expresan en forma logarítmica y se diferencian con respecto a T , descontando aquellos términos, que, en primera aproximación, no dependen de T , resultan las siguientes relaciones entre los calores de activación del proceso de transporte y los de difusión y viscosidad:

$$(E_T)_I = \frac{2}{3} E_D - \frac{1}{6} E_v \quad (4.25)$$

$$(E_T)_{II} = \frac{2}{3} E_D - \frac{1}{6} E_v \quad (4.26)$$

Por lo tanto, para el mismo sistema electroquímico resulta:

$$(E_T)_I = (E_T)_{II}$$

Según Nernst (31),(32),(33), la energía de activación del proceso de transporte debe ser igual al calor de activación de la difusión. Esto resultaría cierto si el espesor efectivo de la película difusional, δ , que se ha mostrado en el párrafo 3.8, fuera independiente de la temperatura, pero éste no es el caso, puesto que para las celdas estudiadas, resulta:

$$I = 1,90.D^{-1/3} \cdot \gamma^{1/6} \cdot h^{-1/2} \cdot \left(\frac{h}{d}\right)^{-1/4}$$

$$II = 1,33.D^{-1/3} \cdot \gamma^{1/6} \cdot h^{-1/2} \cdot \left(\frac{h}{d}\right)$$

Estas dos ecuaciones muestran que δ depende en forma inversa de D y en forma directa de γ . En primer aproximación, D y γ varían en forma inversa con la temperatura, (D aumenta con la temperatura y γ disminuye). Por consiguiente, si en un producto intervienen con exponentes iguales y del mismo signo, como ocurría en un caso estudiado antes en este laboratorio (4), es de esperar que δ resulte, en primer aproximación, independiente de la temperatura, pero en este caso no ocurre lo mismo.

Por esa razón las energías experimentales de activación halladas en el presente trabajo, difieren apreciablemente de las que resultan para un mismo sistema en condiciones de convección forzada en celdas con electrodos cilíndricos rotatorios.

Finalmente, el calor de activación experimental es independiente del estado de movimiento, como surge del paralelismo de las rectas de las figuras 28 y 29.

Esto concuerda también con el hecho de que se cumple una misma ecuación cinética para el proceso de transferencia en la zona de velocidad de circulación estudiada en las dos celdas.

Precisamente, en nuestro laboratorio se ha hallado que si la ecuación cinética del proceso de transferencia se modifica, ello produce una modificación sensible en el calor de activación experimental.

CAPITULO V

Posibilidad de usar la celda con electrolito circulante para el estudio de reacciones de electrodo bajo control activado.

5.1. Introducción.

La corriente de electrólisis, o sea, la velocidad de la reacción electroquímica, dependen fundamentalmente de la velocidad de dos procesos distintos: el intercambio de electrones en la superficie del electrodo, en el cual se incluyen aquellas reacciones que se producen como consecuencia del mismo (proceso activado), y el transporte de los iones reaccionantes desde el seno de la solución hasta la superficie del electrodo.

En voltametría, éste último depende de la difusión de los iones (proceso difusional), ya que las otras formas posibles de transporte, migración y convección, no entran en juego debido a las condiciones de trabajo, a saber: exceso de electrolito soporte, que transporta la corriente de migración, y la agitación, que hace muy rápido el transporte por convección.

Estos dos procesos dan origen a varios efectos de polarización, que se manifiestan por sus correspondientes sobrepotenciales (o sea la diferencia entre el potencial aplicado al electrodo y el que éste toma a circuito abierto, o de equilibrio), y que son: los sobrepotenciales de activación ($\sum E_a$) y los de concentración ($\sum E_c$). De acuerdo a lo dicho en 3.1, el proceso difusional se debe a una diferencia de concentraciones.

A éstos, se les debe agregar los correspondientes a la caída óhmica producida por la resistencia del electrolito interpuesto entre los electrodos entre los que se realiza la medida ($\sum E_r$).

Luego, el sobrepotencial total (E_t), será:

$$E_t = \sum E_a + \sum E_c + \sum E_r \quad (5.1)$$

De los dos procesos generales mencionados, el más lento de ambos será el que determine la velocidad total de la reacción, y en consecuencia, la corriente de electrólisis.

En el caso de los sistemas estudiados en este trabajo, el proceso más lento era el difusional, lo que nos permitió desarrollar su estudio en base a la determinación de corrientes límites difusionales, debidas únicamente al gradiente de concentración.

A su vez, el proceso difusional está influido por la velocidad de agitación, aumentando su velocidad a medida que ésta crece. Cuando sobre el electrodo existe un flujo laminar, se encuentra una dependencia de la corriente límite difusional con la velocidad de circulación del fluido, del tipo mostrado anteriormente. Cuando la turbulencia entra en juego, el exponente de la velocidad es, en general, mayor que 0,50 y menor que 1.

De acuerdo a esto, aumentando la velocidad de agitación pueda llegarse al caso en que una reacción electroquímica, primeramente bajo control difusional, pase a depender del proceso activado, si el flujo hidrodinámico no resulta alterado, como se vió ya en los capítulos anteriores.

En las curvas intensidad-voltaje, esto se evidencia por la aparición de una corriente límite cinética, que no depende, en principio, de la velocidad de agitación de la solución.

Petrocelli (21) dedujo, en base al tratamiento cinético general de las reacciones electroquímicas, y para un sistema redox soluble, una ecuación que relaciona el sobrepotencial total, exclusión hecha del óhmico, con la densidad de corriente, I , y las densidades de corriente límite anódica, I_a , y catódica, I_c :

$$E_t = \frac{2.3 RT}{(\alpha + \beta) n F} \log \left[\frac{1 - (I/I_a)}{1 + (I/I_a)} - \frac{I (I_a/I_0)}{(I_a + I) \exp(-E_t \alpha n F / RT)} \right] \quad (5.2)$$

donde: α y β son los llamados coeficientes de transferencia para la reacción anódica y catódica, respectivamente, y, en el caso más sencillo, dan la fracción del sobrepotencial que actúa en la reacción correspondiente. Su suma es la unidad.

i_0 es la llamada densidad de corriente de intercambio correspondiente a sobrepotencial cero (circuito abierto), igual y de signo opuesto para ambas reacciones. Es una medida de la velocidad de la reacción de intercambio de electrones.

Estos son los parámetros cinéticos, que definen completamente el proceso activado, y cuya interpretación se realiza a través de los mecanismos de reacción más probables (ya hemos dicho que en el proceso activado se involucra a una serie de etapas, cualquiera de las cuales puede determinar la velocidad total de la reacción)

El primer término de la ecuación (5.2), corresponde al proceso difusional, y el segundo al activado. Vemos que cuando i_0 es mayor que I , el segundo término puede desprejarse, y la expresión queda:

$$E_t = \frac{2.3 RT}{nF} \log \frac{1 - (I/I_0)}{1 + (I/I_a)} \quad (5.3)$$

que es una forma de la ecuación de Nernst para potenciales reversibles, ya que la expresión de las intensidades es, en última instancia, una relación de concentraciones, cuyo cambio es el que origina el sobrepotencial, y la reacción está controlada por difusión. Vemos entonces, que cuando la reacción electroquímica en sí es rápida (i_0 grande), el proceso ocurre en condiciones muy cercanas a la reversibilidad.

En adelante, expresaremos con J a la relación de intensidades de la ecuación (5.3).

Entonces, para el caso de que la reacción electroquímica esté controlada exclusivamente por el proceso difusional, una representación del sobrepotencial total en función de $\log J$, dará una línea recta cuya pendiente será $2,3RT/nF$.

Precisamente, éste es un criterio de la reversibilidad de la reacción, o sea, el sobrepotencial total E_t es

puramente un sobrepotencial de concentración.

Recíprocamente, si I , o I_a , se hace igual o mayor que i_0 , tal como ocurre con velocidades de agitación altas, deberá tomarse en consideración también al segundo término de la ecuación (5.2), y una representación de E_t vs. $\log J$, presentará una cierta desviación de la recta de pendiente $2,3RT/nF$.

De este modo, sobrepotencial medido será la suma de los de concentración y activación (siempre sin tener en cuenta la parte óhmica). Y el sobrepotencial de activación, (que es calculable restando al total el sobrepotencial de concentración deducido de la correspondiente recta E_t vs. $\log J$), deberá cumplir una relación lineal con el logaritmo de la densidad de corriente, en determinados rangos de la misma.

Esta relación está representada por la ecuación de Tafel:

$$E_a = a + b \log I \quad (5.4)$$

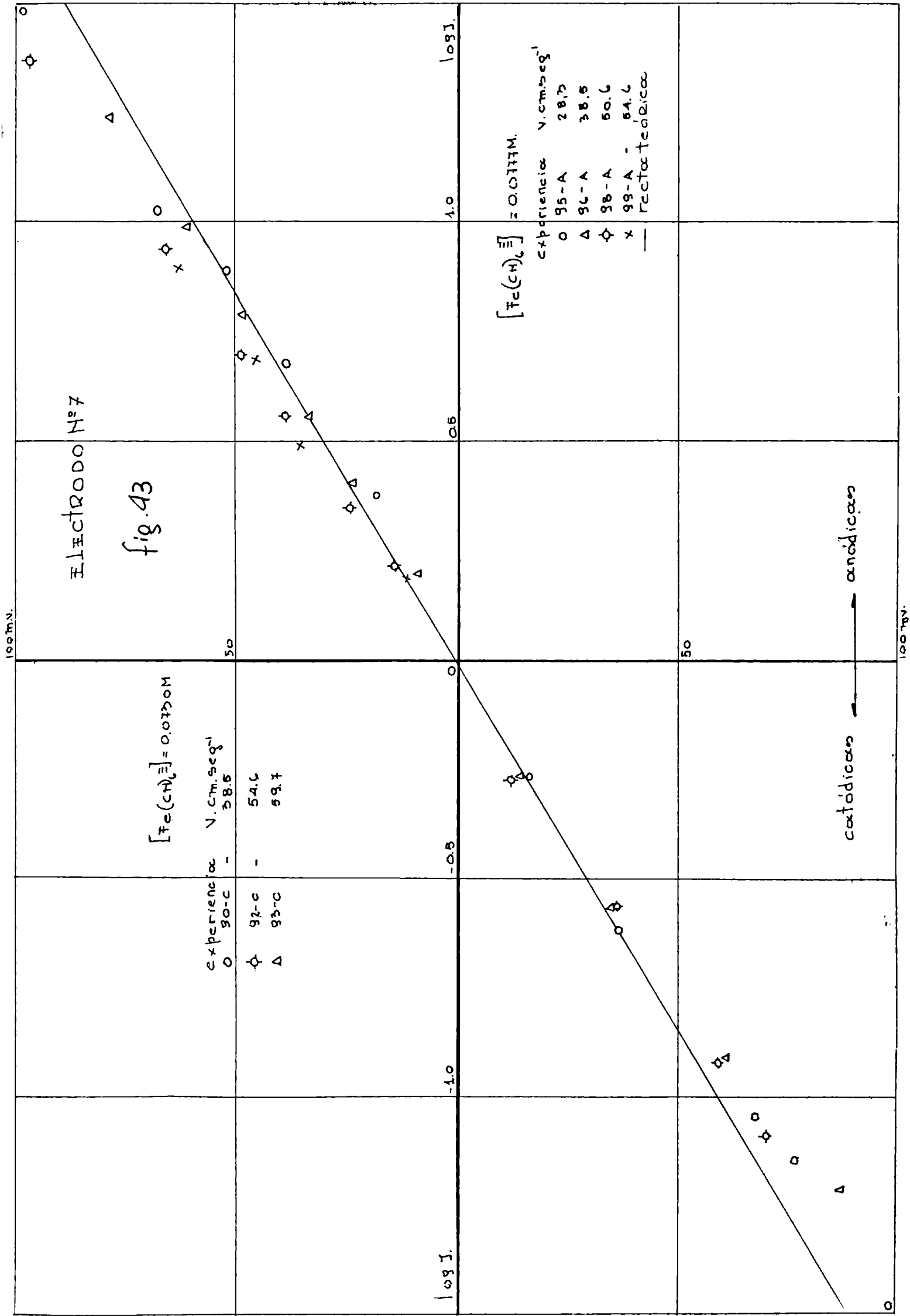
donde: $b = 2,3 RT / nF$ (caso catódico)

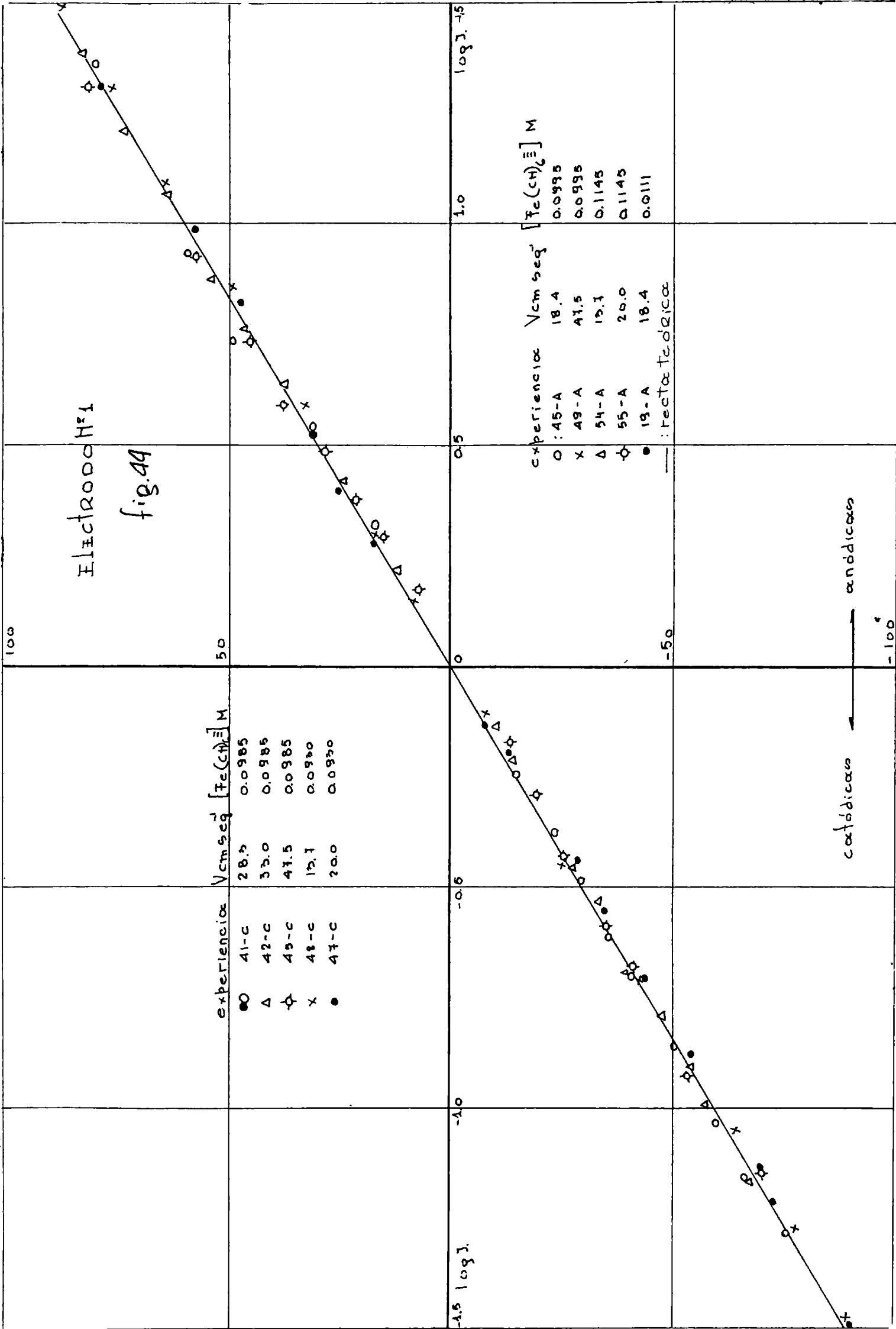
$$a = - b \log i_0$$

de aquí pueden obtenerse los valores de los parámetros cinéticos.

Lo anterior constituye el fundamento de la aplicación de las técnicas voltamétricas a estudios cinéticos, y ha sido aplicado, con ciertas variantes, por Frumkin, Riddiford y otros (22) (23) con el electrodo de disco rotatorio de Levich, y más recientemente, por Jordan y Javick empleando electrodos cónicos en voltametría hidrodinámica (24).

En este trabajo, se comprobaron desviaciones de la reversibilidad de la reacción, para el sistema ferro-ferricianuro a las velocidades de circulación más altas y con el electrodo de menor altura, encontrándose perfecta reversibilidad (dentro de los límites del error experimental) en los otros casos. Las figuras 43 y 44 muestran estos resultados.





En dichas curvas, se introdujo la corrección del sobrepotencial total por la caída óhmica, de la siguiente manera: representando $\log J$ sobre la recta teórica a las velocidades más bajas, y considerando que en esas condiciones la reacción ocurre reversiblemente, el potencial en exceso sobre el dado por la recta, debe corresponder a la caída óhmica; de aquí, y con la intensidad de corriente correspondiente a cada valor del potencial, se pudo conocer la resistencia interpuesta por el electrolito, con lo que a su vez, se hizo la corrección pertinente en los demás casos.

Este apartamiento, observado ya para una reacción que ocurre con velocidad apreciable, puesto que a 25 °C la densidad de corriente de intercambio del sistema ferropferri cianuro es de $9 \cdot 10^{-3} \text{ A.cm}^{-2}(25)$, indicaba que la celda estudiada permitía alcanzar la zona de irreversibilidad del proceso a velocidades relativamente bajas, cuando se utilizaban los electrodos de menor altura.

Esto puede verse observando en las ecuaciones deducidas anteriormente para el proceso de transferencia de materia, que, de acuerdo al perfil sobre el electrodo que las mismas establecen, la película límite de Nernst, a través de la cual ocurre el pasaje de iones para alcanzar el electrodo, se hace cada vez más pequeña a medida que la altura del electrodo disminuye. Ello significa que cuando la altura del electrodo tiende a cero, el proceso difusional tiende a ocurrir con velocidad infinita; esto indica que a una cierta velocidad de agitación la velocidad de la reacción debe estar determinada por un proceso que es independiente de la velocidad de difusión de los iones.

A su vez, como antes se mencionó, la velocidad de movimiento del líquido aumenta la velocidad del proceso difusional, por lo que puede concluirse que la celda estudiada, en condiciones de gran velocidad y pequeña altura de electrodo, debe conducir a la determinación de corrientes

límites cinéticas, mediante las cuales debe resultar posible estudiar los mecanismos de las reacciones que ocurren en tales condiciones.

Por ello, y sólo a título de ensayo preliminar, se estudió la reacción de reducción del oxígeno sobre electrodos de níquel, a fin de determinar la posibilidad de usar la celda I en el sentido indicado.

Se eligió ésta, porque es la más sencilla de manejar, sin problemas de ajuste ni de pérdidas, y permite el estudio de sistemas redox solubles.

5.2. Parte experimental.

Se usó una solución de hidróxido de sodio 1 N, a la que se mantenía saturada con oxígeno purificado, trabajando a temperatura constante de 25 °C. En esas condiciones, la concentración de oxígeno en la solución es de $0,98 \cdot 10^{-6}$ M.

El circuito hidrodinámico y los de electrólisis y medida, fueron los mismos usados en las experiencias anteriores.

Como se dijo antes, se usó la celda I con el electrodo de níquel n° 1, trabajando a velocidades desde 7,5 hasta $37,7 \text{ cm} \cdot \text{seg}^{-1}$.

Los datos experimentales se muestran en la tabla 15. Puede verse que, a las velocidades mayores, la corriente límite se hace independiente de aquella.

Como electrodo de referencia, se usó el sistema:



cuyo potencial standard con respecto al electrodo normal de hidrógeno es de 0,14 volts (26).

TABLA 15reducción de oxígenoCelda I - electrodo n° 1 - $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ concentración O_2 : $0,98 \cdot 10^{-6}$ M; concentración NaOH : 1 N

EXP. n°	V $\text{cm} \cdot \text{seg}^{-1}$	i_L mA	i_L $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$
1	18,4	3,12	0,945
2	27,2	3,10	0,940
3	37,7	3,10	0,940
4	7,50	2,30	0,696
5	7,50	2,50	0,757
6	14,0	2,76	0,835
7	25,8	3,24	0,980

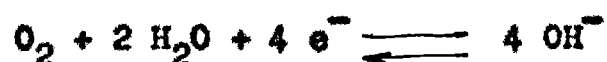
5.3. Interpretación y discusión de los resultados.

Para verificar el hecho de que las corrientes límites obtenidas no corresponden a un proceso difusional, se hizo su representación gráfica en función de la raíz cuadrada de la velocidad (fig. 45). Se ve que no siguen la linealidad que sería de esperar según la correlación general establecida anteriormente para la celda en uso.

Esto implica también un apartamiento de las condiciones de reversibilidad. Para comprobarlo, y de acuerdo a lo dicho antes, poder calcular los sobrepotenciales de activación, se hizo la representación de la ecuación (5.3), que para este caso tiene la forma siguiente:

$$E = \frac{2.3 RT}{nF} \log \frac{I_0 - I}{I_0} \quad (5.5)$$

La pendiente teórica de esta recta, para la reacción en estudio, es de 0,015 volts, ya que el número de electrones puesto en juego es cuatro, según la siguiente ecuación para la reacción total:



Los sobrepotenciales representados son los medidos experimentalmente, a los que se ha sumado el potencial de equilibrio del sistema:



el cual se calculó de la siguiente manera:

el potencial del electrodo de oxígeno a 25 °C es:

$$E_{O_2} = 1,23 + 0,015 \log \frac{P_{O_2}}{a_{OH^-}^4}$$

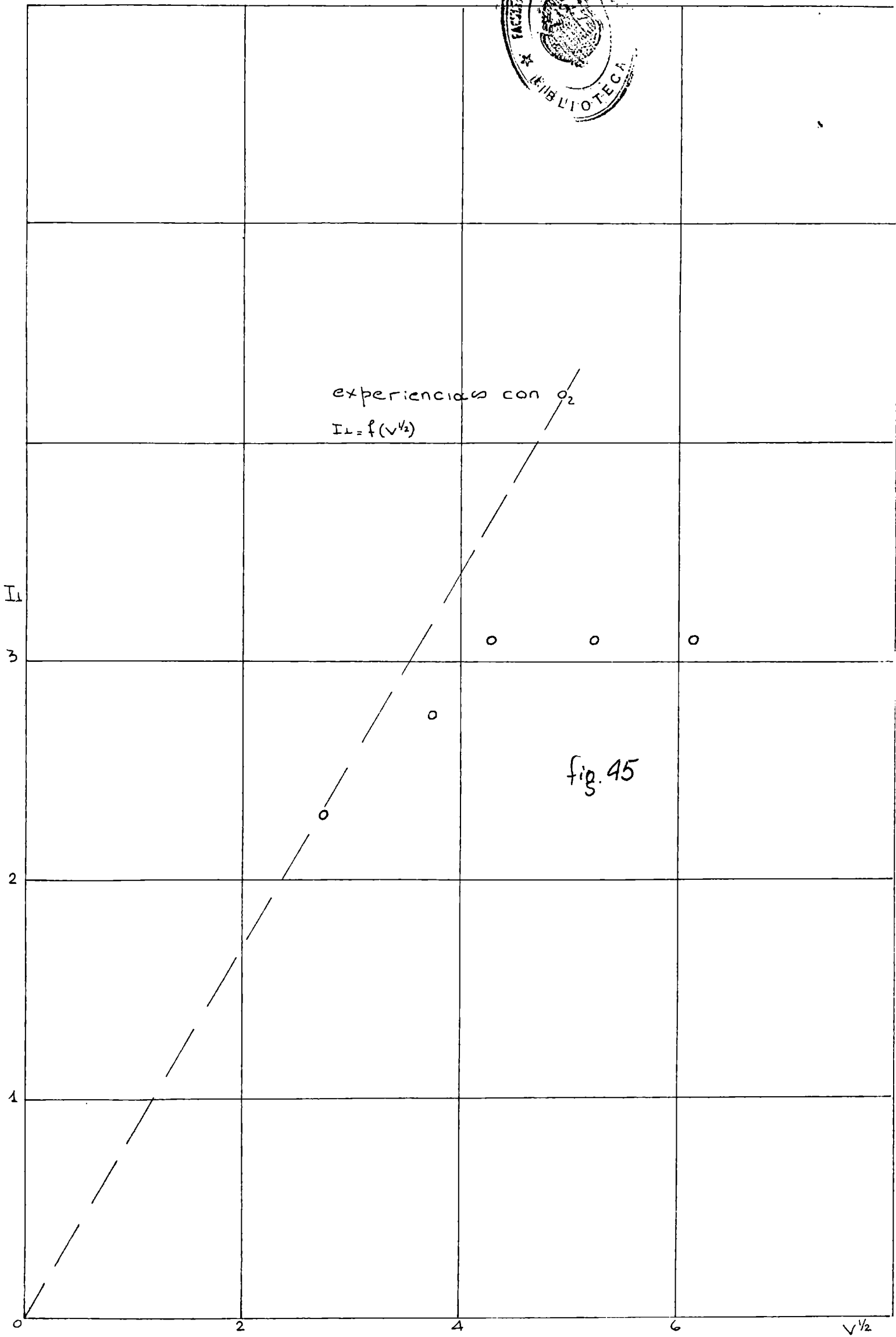
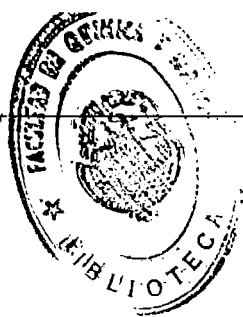
como $P_{O_2} = 1$ atm y el factor de actividad del OHNa 1 N es 0,679, queda:

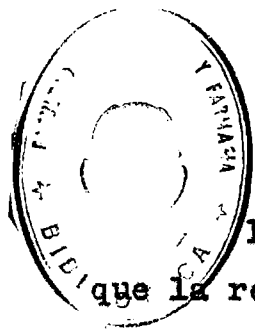
$$E_{O_2} = 1,23 - 0,0025 \approx 1,23 \text{ volts}$$

Entonces, el potencial de equilibrio de la pila, será:

$$E_{eq} = 1,23 - 0,14 = 1,09 \text{ volts}$$

Como se dijo antes, 0,14 volts es el potencial del electrodo de óxido de mercurio con respecto al normal de hidrógeno.





La caída óhmica es perfectamente despreciable, ya que la resistencia de la solución no excede de los 0,5 ohms.

El gráfico correspondiente de E_t vs. $\log J$, se halla representado en la figura 46.

Los valores del sobrepotencial activado así obtenidos, se representaron en función del logaritmo de la intensidad de corriente, a fin de estimar los valores de las constantes de Tafel. Figura 47.

Se ve que pueden trazarse dos rectas, correspondientes a valores extremos de la constante b de Tafel, y que corresponderían a dos etapas de control de la reacción distintas, predominando una u otra según la intensidad que circula.

Los valores obtenidos son:

a) $b = 0,120$ volts

tomando el valor del log de la corriente a 0,700 volts:

$$0,700 = -b \log I_0 + b \log I = -0,12 \log I_0 + 0,12.02$$

de donde: $I_0 = 2,3 \cdot 10^{-9}$ A

y expresándolo como densidad de corriente:

$$i_0 = 0,68 \cdot 10^{-9} \text{ A.cm}^{-2}$$

b) $b = 0,240$ volts

tomando nuevamente el log de la corriente a 0,700 volts:

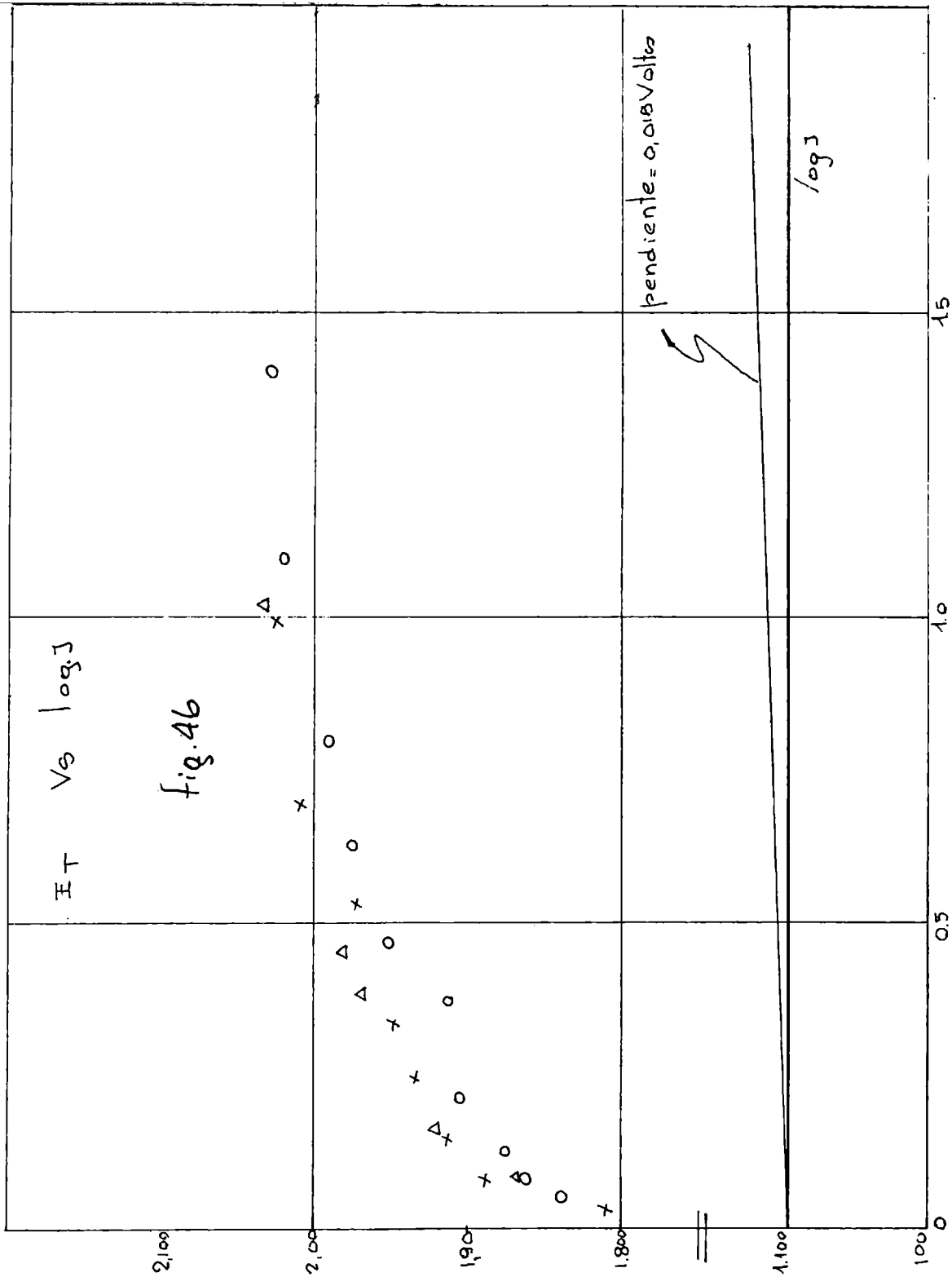
$$0,700 = -0,240 \log I_0 + 0,240. 0,53$$

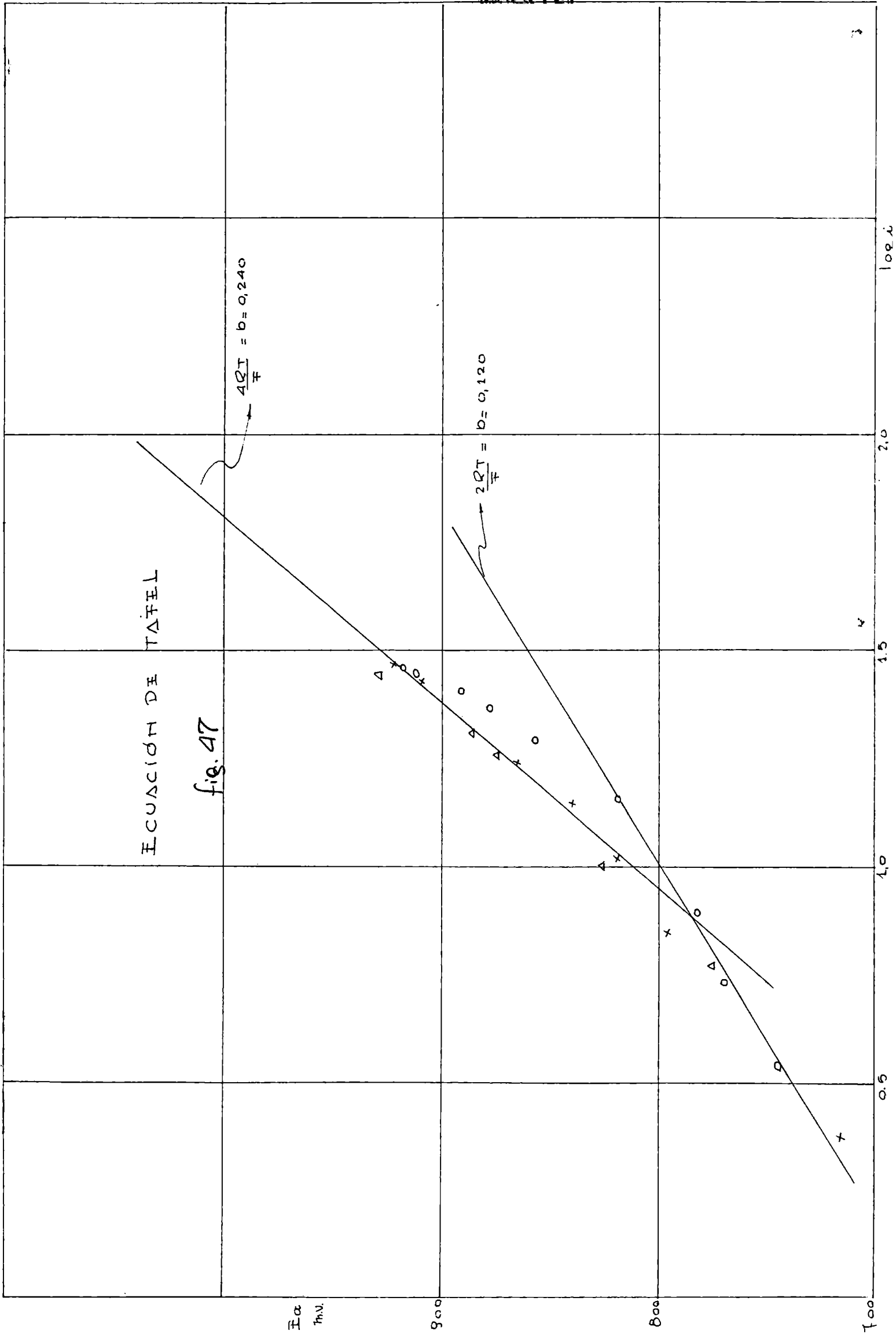
luego: $I_0 = 5,1 \cdot 10^{-6}$ A; $i_0 = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ A.cm}^{-2}$

En la bibliografía se ha encontrado que la reducción catódica de oxígeno se ha estudiado en escasa medida, habiéndose prestado mayor atención a la reacción anódica de desprendimiento de oxígeno.

Bockris (28), menciona un valor de $b = 0,11$ volts para la reacción catódica de reducción sobre electrodos de Hg, Pt, Ag y Au.

Breiter (29), precisamente, ha mostrado recientemente la carencia de información cuantitativa confiable para el electrodo de oxígeno en medio acuoso.





Para el proceso anódico, se han encontrado valores de b que no exceden los 0,12 volts (28).

Los valores de la densidad de corriente de intercambio obtenidos de las dos pendientes de Tafel, conducen a dos ecuaciones correspondientes, de la forma de (5.4), que estarían relacionadas a la reacción catódica del oxígeno sobre electrodos de níquel.

La magnitud de la densidad de corriente de intercambio, es coherente con los datos de la literatura sobre la corriente de intercambio de procesos anódicos y catódicos en el electrodo de oxígeno, y la constante b , muestra una dependencia muy elevada del sobrepotencial con la corriente. Este comportamiento es análogo al hallado en electrodos de oxígeno constituidos sobre metales nobles, como se ha mencionado antes.

Concluyendo, se puede decir que la celda electroquímica descrita, permite, mediante modificaciones de la velocidad de flujo del electrolito sobre la superficie del electrodo, y eligiendo una altura adecuada, llevar la reacción a condiciones tales en las que se la puede estudiar científicamente. Los datos obtenidos para la reducción de oxígeno sobre níquel, que únicamente tienen valor en lo que respecta a la puesta a prueba de la celda para estos fines, indican que la idea inicial es factible, y que para llevarla a cabo, se cuenta como variables principales, con la velocidad de agitación, la altura del electrodo y, en menor escala, la concentración del ión reaccionante.-

CAPITULO VI

CONCLUSIONES

1. Se estudiaron dos tipos de celda con electrolito en circulación: una anular (celda I) y la otra tubular (celda II), haciendo uso de dos reacciones electroquímicas de distinto carácter, que fueron la deposición de cobre (sistema insoluble), y la reacción redox del sistema ferro-ferricianuro (sistema soluble).

En las condiciones empleadas, ambas reacciones estaban controladas por el proceso difusional, lo que posibilitó su estudio en base a la determinación de corrientes límites, aplicando luego el análisis dimensional a fin de obtener una relación entre todas las variables del sistema.

2. En los dos casos, se trabajó con electrodos de diferentes alturas, que variaban de 0,03 hasta 4 cm en la celda I, y de 0,75 hasta 6 cm en la celda II. También a tres temperaturas, de 25 a 45 °C. Las concentraciones usadas en ambos sistemas, iban desde 0,01 hasta 0,2 M aproximadamente. Las velocidades variaron desde 6 hasta 50 cm.seg⁻¹. Para estudiar el efecto de la viscosidad, se trabajó con soluciones adicionadas de glicerina en la deposición de cobre.

3. En ambas celdas, se encontró que las corrientes límites, y con ellas las constantes cinéticas, variaban con la raíz cuadrada de la velocidad de circulación, y con la raíz cúbica de la relación entre la viscosidad cinemática y el coeficiente de difusión (número adimensional de Schmidt).

4. Para la aplicación de los métodos del análisis dimensional, se consideraron dos definiciones del número de Reynolds: una con la altura del electrodo como distancia característica y la segunda con el diámetro equivalente como tal.

Se encontraron las siguientes correlaciones generales para las celdas:

$$\text{Celda I: } Sh = 0,525 \cdot Re_d^{\frac{1}{2}} \cdot Sc^{1/3} \cdot \left(\frac{h}{d}\right)^{\frac{2}{3}}$$

$$\text{Celda II: } Sh = 0,647 \cdot Re_h^{\frac{1}{2}} \cdot Sc^{1/3}$$

La ecuación hallada para la celda II, puede explicarse teóricamente, considerando que el sistema tubular puede asimilarse a una lámina plana, suponiendo una distribución de velocidad y concentración de tercer orden, e integrando las ecuaciones diferenciales generales de transferencia de momento y de materia para este sistema. La ecuación hallada de este modo, es la siguiente:

$$Sh = 0,662 \cdot Re_h^{\frac{1}{2}} \cdot Sc^{1/3}$$

que concuerda perfectamente con la mencionada antes.

La expresión correspondiente a la celda I, tiene la misma forma, con iguales exponentes para los números de Reynolds y de Schmidt, mostrando que en las dos celdas el flujo es laminar. La presencia del tercer factor adimensional en esta fórmula, y la diferente constante numérica, pueden explicarse cualitativamente, suponiendo una distribución de velocidades distinta para el anillo, ya que el flujo debe ser distinto al del tubo.

5. El margen de error para la expresión general es del 14 %, pero la determinación de las constante cinéticas, puede hacerse con un error del 4 % y aún menor.

6. Se estudió también la dependencia de la constante cinética de transferencia con la temperatura, encontrándose los calores de activación para la deposición de cobre : 3850 cal.mol⁻¹, en ambas celdas, la oxidación del ferrocianuro : 3700 cal.mol⁻¹, y la reducción del ferricianuro : 3400 cal.mol⁻¹. Se da una explicación del hecho de que el calor de activación experimental de un mismo sistema en ambas celdas sea el mismo, en base

a que los términos que dependen de la temperatura, en las correlaciones generales, entran de la misma manera en ambas.

7. Se vió también la posibilidad de cambiar el proceso controlador de la reacción mediante variaciones adecuadas de las condiciones de trabajo (aumento de la velocidad de agitación, y disminución de la altura del electrodo), pudiéndose pasar así de un proceso netamente difusional a un proceso de tipo activado.

Esto se hizo con el sistema ferro-ferricianuro, aplicando la fórmula:

$$E = \frac{2,3 RT}{nF} \log \frac{1 - (I/I_o)}{1 + (I/I_a)} = \frac{2,3 RT}{nF} \log J$$

de donde una representación de E vs. log J, dará una recta si el sobrepotencial medido es totalmente de concentración, o sea, debido exclusivamente al proceso difusional, en cuyo caso la reacción electroquímica en sí se comporta reversiblemente.

Se encontró que esto se cumplía con velocidades bajas y electrodo mediano (h = 1,05 cm) hallándose neta irreversibilidad a mayor velocidad y altura de electrodo pequeña (0,08 cm)

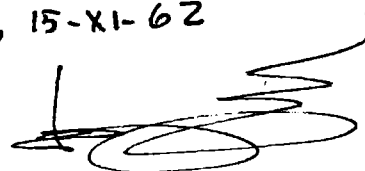
Esto permitió ensayar el uso de la celda I, para el estudio de la reacción de reducción del oxígeno sobre electrodos de níquel, obteniéndose resultados que resultan coherentes con los que es dable esperar para tal reacción, de lo cual se concluye que la celda es apta para tal tipo de determinaciones.

Bibliografía

1. Levich B. - Disc. Faraday Soc. 1 - 37 (1947)
2. Levich B. - C.I.T.C.E. 13th. Meeting-Roma (1962)
3. Eisenberg M., Tobias C.W. y Wilke C.R. - J. Electrochem. Soc. - 101 - 306 (1954)
4. Arvia A.J. y Carrozza J.W. - Electrochim. Acta-7-65 (1962)
5. Rius A., Llopis J. y Polo S. - Anales Fis. y Quím. (Madrid) 45 - 1039 (1949)
6. Leveque P. - J. Chim. Phys. - 49 - 266 (1952)
7. Jordan J. y Javick R.A. - J. Amer. Chem. Soc - 80-1264 (1958)
8. Ibl N. y Trumpler G. - Helv. Chim Acta - 35-363 (1952)
9. Ibl N. - Chem. Ing. Technik - 33 -529 (1961)
10. Fenech E.J. y Tobias C.W. - Electrochim. Acta -2-311 (1960)
11. Gordon A.R. y Cole A. - J. Phys. Chem. - 40-733 (1936)
12. Wranglen C. y Nilsson O. - Electrochim Acta - 7-121 (1962)
13. Bircumshaw L.L. y Riddiford A.C. - Quart. Revs. (London) 6 - 157 (1952)
14. Tobias C. W., Eisenberg M y Wilke C.R. - J. Electrochem. Soc. - 99-359 C (1952)
15. Ibl N. Electrochim. Acta - 1-117 (1959)
16. Stewart W.E. - comunicación personal.
17. Harned and Owen "The Physical Chemistry of electrolytic Solutions" - 2nd. Edition Reinhold Pub. Corp. 1950
International Critical Tables - Vol.V - McGraw- Hill Book Co. 1929
18. Rubin H. y Collins F.C. - J. Phys. Chem - 58-958 (1954)
19. Eckert E.R.G. "Introduction to The Transfer of Heat and Mass" 1st. Edition McGraw-Hill Book Co. 1950
20. Polhausen E. - Z. angew. Math. Meh. - 1-115 (1921)
21. Petrocelli J.V. - J. Electrochem. Soc - 98-187 (1951)
22. Frumkin A. y Todoradze G. - Z. für Elektrochem -62-251 (1958)
23. Riddiford A.C. - J. Electrochem. Soc.- 108-695 (1961)
24. Jordan J. y Javick R.A. - Electrochim. Acta -6-23 (1962)
25. Randles J.E.B. y Comerton K.W. Trans. Faraday Society 48-937 (1952)
26. Charlot G., Badoz-Lambling J. y Tremillon B.- "Electro-chemical Reactions" - Elsevier Pub. Co. 1962

27. Ibl N. y Müller R. - J. Electrochem. Soc. 105-536 (1959)
28. Bockris J. O'M. - "Modern Aspects of Electrochemistry" T.1 Butterworths, London (1954)
29. Breiter N. "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering" Edited by P. Delahay and C.W. Tobias - Vol. 1 p.134 (1961)
30. Bennet C.O. y Myers J.E. "Momentum, Heat and Mass Transfer" McGraw-Hill Book Co. 1962.
31. Nernst W. - Z. phys. Chem. - 47-52 (1904)
32. Nernst W. - Z. phys. Chem. - 47-56 (1904)
33. Nernst W. - Z. phys. Chem. - 75-503 (1911).

La Plata, 15-XI-62

A handwritten signature, possibly reading "L. P. 15-XI-62", written in ink.